

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ TECHNICKÁ  
UNIVERZITA OSTRAVA**

**Hornicko-geologická fakulta**

Katedra environmentálního inženýrství

**Možnosti čištění vybraných důlních vod v lokalitě Most**

Bakalářská práce

**Autor**

**Patrik Pastorek**

**Vedoucí diplomové práce**

**Ing. Petra Malíková, Ph.D.**

**Ostrava**

**2020**

**VSB TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA**

**Faculty of Mining and Geology**

Department of Environmental Engineering

**Possibilities of wastewater treatment of selected mine waters in  
the locality Most**

Bachelor thesis

**Author**

**Patrik Pastorek**

**Supervisor**

**Ing. Petra Malíková, Ph.D.**

**Ostrava**

**2020**

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Hornicko-geologická fakulta  
Katedra environmentálního inženýrství

## Zadání bakalářské práce

Student: **Patrik Pastorek**  
Studijní program: B2102 Nerostné suroviny  
Studijní obor: 2102R006 Technologie a hospodaření s vodou  
Téma: **Možnosti čištění vybraných důlních vod v lokalitě Most**  
**Possibilities of wastewater treatment of selected mine waters in the locality Most**  
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl bakalářské práce
2. Charakteristika důlních vod v lokalitě Most
3. Možnosti čištění důlních vod
4. Testování zvoleného postupu čištění vybraných důlních vod
5. Zhodnocení výsledků
6. Diskuze a závěr

Seznam doporučené odborné literatury:


KRÁSNÝ, Jiří. Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod. Praha: Česká geologická služba, 2012. ISBN 978-80-7075-797-0.  
LHOTSKÝ, Richard, ed. Jezera a mokřady ve zbytkových jamách po těžbě nerostů: sborník příspěvků konference. Třeboň: ENKI, 2013. ISBN 978-80-260-4172-6.  
MALÝ, Josef, MALÁ, Jitka, ed. Chemie a technologie vody. 2. dopl. vyd. Brno: ARDEC, 2006. ISBN 80-86020-50-9.  
PITTER, Pavel. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.

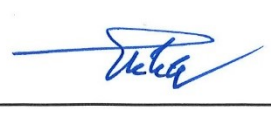
Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petra Malíková, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2019  
Datum odevzdání: 30.04.2020



  
doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.  
vedoucí katedry

  
prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.  
děkan fakulty

***Prohlášení autora bakalářské práce***

- Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu. Byl jsem seznámen s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že bakalářská práce je licencovaná pod Creative Commons Attribution – NonCommercial – ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne

30. 7. 2020

Patrik Pastorek



## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Petra Malíková, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce. Taktéž bych chtěl poděkovat své rodině a své snoubence za velkou podporu v průběhu celého studia.

## **Anotace**

Bakalářská práce se zabývá důlními vodami v lokalitě jezera Most, jejich charakteristikou a možnostmi jejich čištění. V praktické části bude popsán a otestován zvolený způsob čištění vybraných důlních vod z Mostecka.

Důlní vody jsou řízeně vypouštěny do povrchových toků. Z hlediska složení důlních vod a jejich kvalitativních vlastností, konkrétně zvýšených koncentrací rozpuštěných látek jako jsou sírany, obsahy železných a manganatých iontů, spolu s potenciálem rozpouštět některé těžké kovy, by mohly ovlivnit kvalitu vody v povrchových tocích. Narušením kvalitativních podmínek ve vodním prostředí toků lze ohrozit celý ekosystém navazující na daný tok. Z hlediska ekosystému mluvíme o narušení populace určitých ryb náchylných na změnu kvality vody a stejně tak rostlin.

Z hlediska nedostatku vody s využitím pro různé účely je možné pojmout důlní vody i jako jeden ze zdrojů. Po přečištění by mohla být tato voda použita teoreticky jako jeden ze zdrojů vody pitné nebo užitkové dle zvolených požadavků na kvalitu.

**Klíčová slova:** důlní vody, čištění odpadních vod, jezero Most, člověk a voda, zdroj vody, ekosystém, povrchový tok, sírany

## **Summary**

The bachelor thesis deals with mine waters in the locality of Most lake, their characteristics and possibilities of their purification. In the practical part will be described and tested the chosen method of purification of selected mine water from the Most region.

Mine water is discharged in a controlled manner into surface streams. In terms of the composition of mine waters and their qualitative properties, in particular increased concentrations of solutes such as sulphates, contents of iron and manganese ions, together with the potential to dissolve some heavy metals, could affect water quality in surface streams. Disruption of qualitative conditions in the aquatic environment of streams can endanger the entire ecosystem following the stream. From the point of view of the ecosystem, we are talking about the disturbance of the population of certain fish prone to changes in water quality, as well as plants.

In terms of shortages of water resources, it is possible to consider mine water as one of the sources. After purification, this water could theoretically be used as one of the sources of drinking or utility water according to the selected quality requirements.

**Keywords:** mine water, wastewater treatment, lake Most, human and water, water source, ecosystem, surface flow, sulphates

Obsah

1	ÚVOD A CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE.....	1
2	CHARAKTERISTIKA DŮLNÍCH VOD V LOKALITĚ MOST .....	2
2.1	Legislativa .....	2
2.1.1	Vodní zákon .....	2
2.1.2	Horní zákon (citace z HZ).....	3
2.2	DŮLNÍ VODY .....	3
2.3	ZDROJE DŮLNÍCH VOD.....	4
2.3.1	Ložiskové vody .....	5
2.3.2	Mimoložiskové vody .....	5
2.3.3	Provozní a technologické vody .....	5
2.3.4	Stařinové vody .....	5
2.4	Dělení důlních vod .....	5
2.4.1	Obecná charakteristika typů důlních vod.....	6
2.4.2	Dělení důlních vod dle chemického složení .....	7
2.4.3	Kategorie důlních vod dle místa výskytu.....	8
2.5	Středočeská hnědouhelná pánev .....	8
2.5.1	Charakteristika důlních vod z hnědouhelných ložisek.....	9
2.5.2	Charakteristika důlních vod Mostecko .....	10
3	MOŽNOSTI ČIŠTĚNÍ DŮLNÍCH VOD.....	10
3.1	Síranové důlní vody .....	10
3.1.1	Vliv vody s obsahem síranů na organismus.....	11
3.1.2	Sloučeniny síry ve vodách .....	12
3.1.3	Chemické způsoby odstraňování .....	14
3.1.4	Fyzikální způsoby odstraňování.....	19



3.1.5	Fyzikálně-chemické metody .....	20
3.1.6	Ostatní metody .....	21
3.1.7	Biologické způsoby odstraňování .....	21
4	TESTOVÁNÍ ZVOLENÉHO POSTUPU ČIŠTĚNÍ VYBRANÝCH DŮLNÍCH VOD.....	23
4.1	Vstupní analýza .....	24
4.2	Odstranění síranů pomocí hlinitanových a vápenatých iontů.....	24
4.3	Výstup.....	27
5	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ .....	27
5.1	pH .....	28
5.2	Vodivost .....	29
5.3	Zákal .....	29
5.4	CHSK <sub>Cr</sub> .....	30
5.5	Chloridy .....	31
5.6	Sírany.....	32
5.7	Shrnutí výsledků .....	33
6	DISKUZE A ZÁVĚR .....	33
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	1
	SEZNAM ZKRATEK .....	3
	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	3
	SEZNAM TABULEK .....	4
	SEZNAM GRAFŮ .....	4

..



## 1 ÚVOD A CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Voda jakožto nepostradatelný prvek života je využívána člověkem různými způsoby. Použitá voda je pak znečištěná a musí být vyčištěna před vypuštěním zpět do povrchových toků a podzemních vod. Podobně je to i s důlními vodami. Vznikají samovolně nebo lidským přičiněním v podobě důlní činnosti. Důlní voda je pak řízeně vypouštěna do povrchových toků. Avšak před jejím vypuštěním musí být řádně vyčištěna od nežádoucích látek, které by mohly změnit kvalitativní poměry vody v tocích. Kdyby tak nebylo učiněno, z toku, který byl původně plný života, by se stal tok mrtvý.

Důlní vody jsou zatížené rozpuštěnými látkami ve formě iontů. Ty pak mění kvalitativní vlastnosti vody. Nejhorším případem jsou zvýšené koncentrace síranů, které mohou dosahovat až 3 gramů v jednom litru vody. Voda s takovýmto obsahem síranů je pak kyselá a je schopná rozpouštět některé těžké kovy, které jsou toxické pro organismus. Z těchto důvodů je nutné z vody eliminovat sírany v co největším měřítku. A vypouštění vyčištěných důlních vod by mělo probíhat takovým způsobem, aby nebyly porušeny imisní hodnoty přípustného znečištění. V opačném případě zhoršujeme podmínky pro život nejen všem organismům, které žijí v úzkém sepětí s tímto tokem, ale také zhoršujeme podmínky pro život i sami sobě.

**Cílem práce je analýza daného vzorku důlních vod z lokality jezera Most a otestování zvoleného způsobu čištění důlních vod.** Po provedení vstupní analýzy a eliminace nežádoucích látek znečišťujících důlní vodu, bude provedena analýza výstupní. Ta ukáže, jak úspěšný byl proces čištění zvolenou metodou. Následně bude vyhodnoceno, jakým způsobem lze s vyčištěnou vodou naložit a jestli může být po úpravě vypuštěna do vodního toku, nebo jestli bude možné ji nadále využít jako zdroje vody pro další účely. Například jako surovou vodu pro výrobu vody pitné, které v poslední době sucha pořád ubývá.

## **2 CHARAKTERISTIKA DŮLNÍCH VOD V LOKALITĚ MOST**

### **2.1 Legislativa**

Základními předpisy pro důlní vody jsou zákon č. 254/2001 Sb., Zákon o vodách a o změně některých zákonů (dále jen vodní zákon) a zákon č. 44/1988 Sb., Zákon o ochraně a využití nerostného bohatství (dále jen horní zákon).

#### **2.1.1 Vodní zákon**

Důlní vody se pro účely tohoto zákona považují za vody povrchové, popřípadě podzemní a tento zákon se na ně vztahuje, pokud zvláštní zákon „horní zákon“ nestanoví jinak [7].

Těžba jakékoliv rudy či materiálu je velmi silný zásah do krajiny a přírody. Důlní činnost může velmi silně narušit vodní režim v krajině, a proto je podle § 17 nutný souhlas příslušného vodoprávního úřadu před zahájením těžby, jímž je příslušný krajský úřad. Do působnosti vodoprávního úřadu náleží také udělovat povolení pro nakládání s důlními vodami podle § 8. Toto povolení je udělováno pro užívání důlní vody jako náhradního zdroje podle zvláštního zákona „horní zákon“. Vydává se fyzickým nebo právnickým osobám (dále jen „oprávněný“), které si podají žádost. Fyzické nebo právnické osoby musí mít platné oprávnění pro nakládání s vodami. Oprávněným se toto povolení ukládá jen na dobu určitou, uvedená v platném povolení. Oprávnění mohou s vodou nakládat pouze v rozsahu a účelu, který je vymezen daným povolením. Avšak povolení není potřebné pro hornické organizace k využívání důlních vod pro dobývací činnosti, její vlastní potřebu nebo vypouštění vod organizací [7].

Pro vypouštění důlních vod do vod povrchových nebo podzemních podle § 38 si příslušný vodoprávní úřad (krajský úřad) určí podmínky a způsob, které jsou závazné. Bere se ohled na vodní režim v řekách a jejich samočistící schopnosti [7].

Podmínky monitorování vypouštění a hospodaření s důlními vodami upravují a popisují v § 21 a § 22. Každoročně mají všechny důlní společnosti povinnost prokazovat množství vypouštěných důlních vod do vod povrchových a podzemních a jejich znečištění, které se lze nalézt v každoroční vodní bilanci [7].

### 2.1.2 Horní zákon (citace z HZ)

*(1) Důlními vodami jsou všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových důlních prostorů bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo boku nebo prostým vtékáním srážkové vody, a to až do jejich spojení s jinými stálými povrchovými nebo podzemními vodami.*

*(2) Organizace je při hornické činnosti oprávněna*

*a) bezúplatně užívat důlní vody pro vlastní potřebu,*

*b) bezúplatně užívat na základě povolení vodohospodářského orgánu důlní vodu jako náhradní zdroj pro potřebu těch, kteří byli poškozeni ztrátou vody vyvolanou činností organizace,*

*c) vypouštět důlní vodu, kterou nepotřebuje pro vlastní činnost, do povrchových, popřípadě do podzemních vod a odvádět ji, pokud je to třeba, i přes cizí pozemky způsobem a za podmínek stanovených vodohospodářským orgánem a orgánem ochrany veřejného zdraví.*

*(3) Při použití důlních vod podle odstavce 2 písm. a) a b) je organizace povinna pečovat o důlní vody a hospodárně je využívat. Použití důlních vod k jiným účelům upravují zvláštní předpisy.*

*(4) K vypouštění jiných vod do důlních vod je třeba povolení vodohospodářského orgánu vydaného po dohodě s obvodním báňským úřadem [15].*

## 2.2 DŮLNÍ VODY

Důlní vody jsou překážkou při dobývání jakékoliv suroviny. Povrchové a podzemní vody nepřetržitě prosakují do dobývacích prostor a při jejich neefektivním odčerpávání může dojít po určitém čase k zaplavení dolů. Proto je při těžbě velmi důležité odvádět důlní vodu co nejefektivněji pryč z hlubinných i povrchových dolů. Při nesprávném odvádění hrozí zatopení dolů a znemožnění důlní činnosti [4, 9].

Těžební činnost silně ovlivňuje rozsáhlou oblast. Povrchové i podzemní vody jsou ovlivněny přímo i nepřímo. Mluvíme zde o změně hydrologických poměrů, díky odvodňování ložisek i prostor jimi spojených. Odčerpávány jsou obrovská množství podzemních vod, což způsobuje snížení přirozených zvodní v řádech desítek metrů a nepřírozeně zrychluje

proudění podzemních vod, a to i několikanásobně. To přímo ohrožuje některé prameny a přírodní vývěry vod v kvantitativních i kvalitativních rozměrech [4, 16].

Do přirozených zvodní se nadále mohou infiltrovat látky použité při úpravě důlních vod před jejich vypuštěním, jednou z těchto látek je například hliník a jeho sloučeniny. Proto by se při úpravě mělo dbát na správná dávkování reakčních činidel, aby voda po vyčištění nebyla zatížena jejich zbytky. Tento stav nastává pouze při předávkování reakčního činidla, naopak při nízké dávce se ve vodě obsahy nechtěných látek nesníží dostatečně pro vypuštění například do vodního toku [4, 9].

Přírodní kolektory vody mohou být propojeny důlními díly nebo průzkumnými vrty. Tím se negativně zvyšuje proudění podzemních vod.

Následná hydrická likvidace pozůstatků těžby nebývá prováděna dokonale. Voda nadále rozpouští a vymývá rozfárané horniny a následkem toho je zatížena zvýšenými obsahy iontů, rozpuštěných a nerozpuštěných látek. Zpravidla to bývají ionty síranů, železa a manganu. Ovlivněno je i pH vody, které je kyselé. Naměřené hodnoty mohou být nižší než 4,5. Snížení pH nadále ovlivní rozpustnost kovů v důlní vodě. Snáze se rozpouštějí látky s obsahem železa a manganu, ale i dalších kovů jako je například olovo, zinek a další [4, 14].

Stručně řečeno čerpané důlní vody jsou vždy znečištěné. Nejhuře jsou na tom v ložiscích obsahujících lehce rozpustné soli nebo sulfidické rudy (markazit, galenit). Konkrétně můžeme hovořit o koncentracích až tři gramy síranů na jeden litr vody a v řádech desítek miligramů železa a manganu na jeden litr vody [14].

## 2.3 ZDROJE DŮLNÍCH VOD

Zdroje důlních vod jsou různorodé. Mezi přírodní zdroje patří ložiskové a mimoložiskové vody. Do antropogenních zdrojů patří provozní a technologické vody. Zvláštním druhem důlních vod jsou vody stařinové [9].

Ne vždy lze jednoznačně určit konkrétní typ důlní vody. Někdy i v rámci jedné geologické oblasti může být důlní voda tvořena, respektive dotována z rozdílných zdrojů s velmi odlišnými hydrochemickými vlastnostmi. Proto se i důlní vody dělí dle různých hledisek [9].

### **2.3.1 Ložiskové vody**

Ložiskové vody mají přímou hydraulickou spojitost s ložiskem. Nacházejí se přímo v ložisku nebo v jeho okolí, vsáknuté v horninách po bocích, v podloží a nadloží. Tyto vody pak mohou vytvářet svůj samostatný hydrologický systém s napjatou nebo volnou hladinou. Lze je dále dělit na vody ovlivněné a neovlivněné těžební činností [9].

### **2.3.2 Mimoložiskové vody**

Tyto vody můžeme popsat jako přírodní povrchové i podzemní vody, které vlivem antropogenní činnosti (těžby) prosakují do dolů a lomů. Řadíme k nim atmosférické srážky, vodní toky, vodní nádrže a přírodní zvodně. Za přirozeného stavu byly tyto vody oddělené hydraulickými bariérami, které jsou těžební činností narušeny. Vznikají pukliny a praskliny, které jsou cestou pro vodu do dolů [9].

### **2.3.3 Provozní a technologické vody**

Jsou to vody používané pro provoz důlních prací. Do dolů se přivádí nejčastěji potrubím. Řadíme k nim vodu pitnou, požární a další technologické a užitkové vody. Voda se nejčastěji používá při vrtání s vodním výplachem. Z ekonomického hlediska a úspornosti se používají důlní vody o různém stupni mineralizace [9].

### **2.3.4 Stařinové vody**

Jsou to směsné vody předchozích typů důlních vod. Jsou akumulovány v bývalých báňských prostorech. Začínají vznikat po ukončení důlní činnosti. Vody se nadále nevyčerpávají pryč z dobývacích prostor, ty jsou pak po určitém čase kompletně zaplaveny [9].

## **2.4 Dělení důlních vod**

K jednotlivým ložiskům nedokážeme jednoznačně přiřadit typ důlních vod, jelikož zdroje těchto vod jsou rozlišné. Pro daný důlní podnik se mění v rámci prostoru i času, a to například postupem dobývacích prací do hloubky, mění se s ohledem na kvantitu a složení přírodních zdrojů důlních vod v určitém období těžby [14, 12].

### 2.4.1 Obecná charakteristika typů důlních vod

#### **Freaticko – atmosférický typ důlních vod tzv. PAT**

Největší část tohoto typu tvoří vody infiltrované z povrchu, srážkové vody, vody povrchových recipientů a dále v menší míře vody ložiskové a provozní.

- Celková mineralizace: 300 – 1 000 mg/l
- Hydrochemický typ: smíšený Ca – Mg – HCO<sub>3</sub> – SO<sub>4</sub>
- Typický výskyt: lomy nerudných surovin, šterkovny a pískovny, jíloviště a kaoliniště, mělké železnorudné doly, rašeliniště
- Charakteristika: ložiskové vody a produkty zvětrávání hornin neovlivňují hydrogeochemický typ základního zdroje směsných vod [16]

#### **Alterovaný freaticko – atmosférický typ důlních vod tzv. aPAT**

Největší část (více než polovina) je zastoupena infiltrovanými vodami z povrchu. Provozní vody již mají větší podíl než u předchozího typu a nejmenší podíl tvoří vody ložiskové.

- Celková mineralizace: 300 – 1 000 mg/l
- Hydrochemický typ: smíšený Ca – Mg – HCO<sub>3</sub> – SO<sub>4</sub> (odpovídající hydrochemickému typu používaných provozních vod)
- Výskyt: velmi nízko zvodnělé hlubinné doly polymetalických rud, štoly a povrchové doly nad úrovní místní erozní báze uhelných ložisek a jiných nerudných surovin
- Charakteristika: provozní vody tvoří dominantní podíl směsných důlních vod [16]

#### **Ložiskový typ důlních vod tzv. WDT**

Název již napovídá, že největším podíl tohoto typu je zastoupen ložiskovými vodami. Dále se zde vyskytují v menší míře vody infiltrované z povrchu a vody srážkové.

- Celková mineralizace: 1 000 – 10 000 mg/l
- Hydrochemický typ: základní výrazný Na – Cl – SO<sub>4</sub> (s podílem specifických iontů, případně se specifickými fyzikálně – senzorickými vlastnostmi)
- Typický výskyt: hlubinné doly polymetalických rud, hlubinné doly uhelných ložisek, těžba evaporitů
- Charakteristika: produkty zvětrávání hornin, ložiskové a mimoložiskové vody utváří hydrochemický typ směsných vod [16]



### **Provozně technologický typ důlních vod tzv. OTP**

Vody provozní jsou obsaženy v největším množství, téměř ve 3/4, dále pak srážkové vody a vody z povrchu, které jsou zastoupeny ve větší míře než vody ložiskové.

- Celková mineralizace: 300 – 1 000 mg/l
- Hydrochemický typ: smíšený Ca – Mg – HCO<sub>3</sub> – SO<sub>4</sub> (odpovídající hydrochemickému typu používaných provozních vod)
- Výskyt: velmi nízko zvodnělé hlubinné doly polymetalických rud, štoly a povrchové doly nad úrovní místní erozní báze uhelných ložisek a jiných nerudných surovin
- Charakteristika: provozní vody tvoří dominantní podíl směsných důlních vod [16]

### **2.4.2 Dělení důlních vod dle chemického složení**

#### **Důlní vody kontaminované anorganickou suspenzí**

Tyto vody z hlubinných dolů jsou typické svým vysokým obsahem minerálních látek. Obsažené chloridy dosahují až desítky gramů na litr, z obsahu kationtů je to zejména sodík. Dále potom jsou v menší míře přítomny sírany a ostatní alkalické kovy jako je vápník, hořčík nebo draslík. Přítoky podzemních vod z uložišť karbonu a miocénu a jejich hlubšího podloží jsou převážným zdrojem chloridů v důlních vodách. [10]

#### **Kyselé důlní vody tzv. AMD**

Největším problémem důlních vod je obsah síranů. Vody s vysokými koncentracemi síranů, více než 1000 mg/l, se označují jako kyselé důlní vody, v literatuře dohledatelné také pod zkratkou AMD – „acid mine drainage“. Tyto vody lze charakterizovat velmi nízkými hodnotami pH, hodnoty nabývají i méně než 4,5. Vznik těchto vod je spojený s oxidací sulfidických materiálů, jako je pyrit (FeS<sub>2</sub>), galenit (PbS). Snížení pH vody sírany výrazně ovlivní rozpustnost řady toxických kovů, jako jsou například hliník, železo, olovo, chrom, zinek apod [11, 13].

#### **Mineralizované důlní vody**

Svým způsobem se nijak zvlášť neliší od podzemních vod. Mají zvýšený obsah minerálů, železa a manganu [12].

### **Důlní vody znečištěné organickými látkami a bakteriemi nebo toxickými látkami**

Důlní vody znečištěné bakteriemi a organickými látkami nebo zvláštními toxickými látkami. Vznikají například při loužení a úpravě zlata za vzniku kyanidů [12].

#### **2.4.3 Kategorie důlních vod dle místa výskytu**

##### **1) Vody z hlubinných šachet**

Mají neutrální nebo slabě alkalický charakter. Naopak vody z uhelných šachet jsou velmi často kyselé s vysokým obsahem síranů, iontů železa a dalších rozpuštěných látek. [9]

##### **2) Vody z povrchových lomů**

Typické svým nízkým pH, způsobené vylouhováním a oxidací rozfáraných minerálů vzdušným kyslíkem. [9]

### **2.5 Středočeská hnědouhelná pánev**

Středočeská hnědouhelná pánev, nazývána také pánev mostecká, chomutovsko-mostecko-teplická či chomutovsko-ústecká, je se svou rozlohou okolo 1100 km<sup>2</sup> největší podkrušnohorskou pánví. Nachází se mezi Doupovskými horami na západě a Českým středohořím. Je protažená od západojihozápadu k východoseverovýchodu v délce 70 kilometrů. Pánev má nepravidelný tvar a proměnlivou šířku – maximální šířka dosahuje 25 kilometrů, ovšem obvyklá šířka je okolo 3–10 kilometrů. [1]

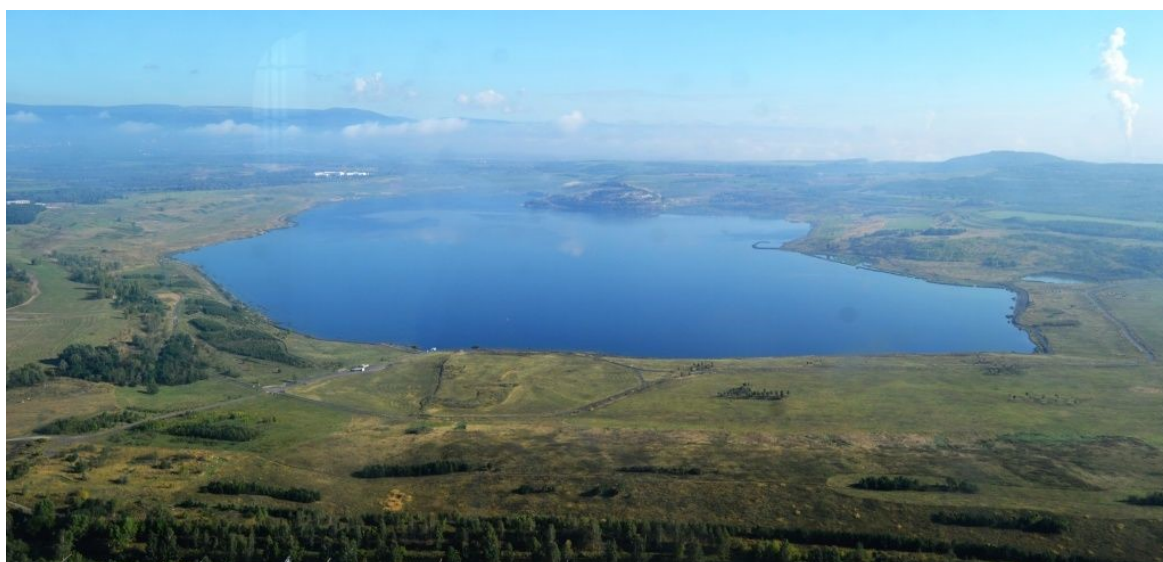
Mostecká pánev je dělena na dva rajony, a to severní a jižní, v rámci hydrogeologické rajonizace. [1]

Tato oblast je známá svou těžební činností již od 17. století. Celá pánev je v dnešní době protkána výsledky těžby hnědého uhlí. To jsou například těžební jámy, propadliny zaplněné vodou a výsypky ve tvaru tabulových vyvýšenin. Těžba pokračovala až do 1. dubna roku 2016 v hlubinném dole Centrum. Zbytek lomů touto dobou už podléhal rekultivaci, například bývalý lom Most–Ležáky, ze kterého vzniklo jezero Most [1, 14].

Jezero Most je situováno mezi městem Most a areálem chemických závodů Unipetrol a.s. a Česká rafinérská a.s. v Záluží u Mostu a obcí Braňany. Jezero je hydrickou rekultivací bývalého hnědouhelného lomu Most-Ležáky. Těžba hnědého uhlí zde probíhala až do léta

roku 1999, následně probíhaly rozsáhlé úpravy výsypek a sanační a rekultivační práce po dobu devíti let [14].

V říjnu roku 2008 bylo zahájeno napouštění ze tří zdrojů. První z nich je řeka Ohře, ze které se přiváděla voda pomocí průmyslového vodovodu Nehranice. Druhým zdrojem pro jezero jsou důlní vody z hlubinného dolu Kohinoor, který je přibližně pět kilometrů vzdálený, a třetí jsou atmosférické srážky a vývěry důlních a podzemních vod ve vlastním povodí jezera. Napouštění mělo trvání 4 roky s ukončením v září roku 2012. Z původní nadmořské výšky hladiny 145,12 metrů nad mořem, hloubky 21,12 metrů s rozlohou 21,6 hektarů z naakumulovaných srážek a vývěrů, se jezero rozvolnilo na 309,4 hektarů s nadmořskou výškou 199,0 metrů nad mořem a maximální hloubkou 75 metrů [14].



Obrázek 1 Jezero Most [22]

### 2.5.1 Charakteristika důlních vod z hnědouhelných ložisek

Zkráceně nazývané AMD (Acid mine drainage) jsou kyselé důlní vody vznikající při těžbě hnědého uhlí. Jsou typické vysokými obsahy síranů, které zapříčiňují jejich nízké pH. Určité koncentrace síranů nalezneme ve všech důlních vodách, za doprovodu rozpuštěných kovů, které také tvoří větší podíl disociovaných látek. Různé uhelné revíry se nadále liší v koncentracích rozlišených kovů. Konkrétně pak můžeme u kyselých důlních vod vyzdvihnout obsahy železa ( $\text{Fe}^{2+}$  v anoxickém prostředí  $\text{Fe}^{3+}$  v oxickém prostředí) a manganu, nadále případně hliníku, které významně převyšují ostatní. Dále musíme zmínit koncentrace hořčíku a vápníku, které dohromady představují koncentraci přibližně 10 % všech rozpuštěných látek [16].

Důlní vody z těžby hnědého uhlí se vyznačují enormně vysokými koncentracemi síranů. Mezi hlavní minerály, způsobující tyto vysoké obsahy síranů, patří sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Další velký podíl síranů má na svědomí oxidace sulfidických rud. Důlní vody z prostředí těžby uhlí obsahují také rozptýlená množství galenitu, markasitu a pyritu [16].

### 2.5.2 Charakteristika důlních vod Mostecko

Důlní vody v oblasti Mostecké pánve jsou charakteristické svými nadměrnými obsahy síranů, které se pohybují v koncentracích 2 až 3 gramy na litr. Zvýšené obsahy síranů jsou zde způsobeny hnědouhelnou těžbou, kterou můžeme zaznamenat již v 17. století. Hnědé uhlí průměrně obsahuje 1-1,5 procenta síry a jejích sloučenin z celkové hmotnosti uhlí. Rozfárané horniny s obsahem sulfidických minerálů vlivem těžby jsou následně vystaveny přítomnosti vzdušného kyslíku, což zapříčiňuje jejich oxidaci. Následné prosakování povrchových a podpovrchových vod tyto horniny vymývá a rozpouští. To je příčina zatížení zdejších důlních vod zvýšenými koncentracemi síranů ve formě  $\text{SO}_4^{2-}$  [1, 14].

Další zatížení je způsobeno vlivem rozpuštěných síranů. Ty způsobují snížení hodnoty pH dané důlní vody. Ta je pak schopná lépe rozpouštět řadu kovů, jako jsou železo, mangan, olovo a další. Kovy jsou v důlních vodách ve formě kationtu  $\text{Me}^+$  [4].

## 3 MOŽNOSTI ČIŠTĚNÍ DŮLNÍCH VOD

Kyselé důlní vody jsou charakteristické velmi vysokými koncentracemi síranů, proto je velmi nutné je před vypuštěním do povrchových vod vyčistit. Síraný ve vysokých koncentracích ve vodě jsou toxické jak pro rostliny, tak pro vodní živočichy. Obsahy, které jsou přípustné v povrchových vodách, jsou dány Nařízením vlády ČR č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. [2, 4, 16]

### 3.1 Síranové důlní vody

Síranové důlní vody (AMD) se vyznačují svým kyselým charakterem, díky němuž jsou schopny rozpouštět některé toxické kovy, jak bylo zmíněno výše. Následně prosakují z prostorů dolů do podzemních i povrchových vod. Tím dojde ke kontaminaci jak vody, tak

i půdy. Kyselé důlní vody jsou silně toxické pro velkou řadu rostlin a živočichů. Kontaminací povrchových vod důlními vodami může dojít ke kompletnímu narušení vodního ekosystému v důsledku snížení pH a obsahu toxických kovů [11].

### **3.1.1 Vliv vody s obsahem síranů na organismus**

Sírany patří k nejméně toxickým anionům. Při perorálním podání se vysoké dávky síranů u člověka projevují v podobě průjmu, popřípadě dehydratace a podráždění zažívacího traktu. Je však dokázáno, že se lidé na tyto účinky mohou adaptovat (U dospělých během 1 až 2 týdnů, u dětí je to složitější.). Rizikové koncentrace z hlediska možnosti průjmu jsou 1000 mg/l, ale projímavé účinky se mohou objevit už při koncentracích nad 500 mg/l. Děti jsou však z důvodu rozdílné trávicí soustavy na tyto obtíže náchylnější [18].

Účinek síranů je závislý i na koncentraci ostatních iontů. Kupříkladu voda s vyšší koncentrací hořčíku vykazuje silnější laxativní účinky, z důvodu vyšší osmotické aktivity obou iontů. Chronické a subchronické expozice vysokým dávkám síranů jsou odlišné v efektu od těch akutních. Je pravděpodobná větší citlivost při náhlém zvýšení koncentrace [18].

Co se týče zvířat, tak při příjmu vody s velmi vysokými koncentracemi síranů dochází k poklesu váhy, snížení příjmu potravy a zvýšení spotřeby vody, hromadění kyseliny močové ve střevech a ledvinách a nekrozám ledvinových glomerulů. Vliv na zvyšování obsahu methemoglobinu a sulfhemoglobinu má konzumace vody s koncentrací 2,5 g/l, kdy dochází ke zvýšení filtrace ledvin o 37,7 % a reabsorpčním poklesu o 23,7 % [18].

Koncentrace síranů ve vodě 2,5 g/l vyvolává u zvířat potlačení sekreční činnosti žaludečních žláz. Dochází k tomu při pití samotné vody i při příjmu této vody s potravou. Celkově dochází ke zhoršení trávicí funkce. U psů byly při podávání této vody pozorovány průjemové problémy, které trvající až 2 týdny, v jejich stolici se nacházela nestrávená škrobová zrna, kapky tuku a svalová vlákna. Voda plně nevynahrazovala deficit vody, jelikož ji zvířata pila méně. Koncentrace síranů 1 g/l se ukazovala podobně jako koncentrace 2,5 g/l, ale v menší míře, a ne u všech testovaných. Fyziologická reakce však byla podobná v obou případech. U koncentrací síranů 250 a 500 mg/l se žádné negativní účinky v porovnání s kontrolou neprojevovaly [18].

*Epidemiologická kohortová studie v bývalém SSSR porovnávala vliv neupravené vápenato-síranové vody (rozp. látky 1660-1837 mg/l, sírany 790-1200 mg/l, vápník 340-496 mg/l, alkalita 2,7-3,1 mg-ekv/l) a stejné vody odsolené pomocí elektrodialýzy (rozp. látky 545- 898 mg/l, sírany 414-418 mg/l, vápník 100-194 mg/l, alkalita 2,3-2,4 mg-ekv/l) u obyvatelstva dvou sousedních obcí. Autor nezjistil významný rozdíl v krevním tlaku, obsahu elektrolytů v krvi a hydrofilnosti tkání, ale zjistil statisticky významný rozdíl ve funkčním stavu gastrointestinálního traktu – u osob konzumujících více mineralizovanou vodu bylo zjištěno narušení acidotvorné funkce žaludku, projevující se snížením acidity žaludečních šťáv. U obyvatel konzumujících více mineralizovanou vodu byl rovněž pozorován posun acidity krve ve směru acidózy a podle dotazníku většina těchto osob udávala ve své anamnéze artritidu, ledvinové kameny, cholecystitidu a hypoacidní gastritidu [18].*

*Co se týče vlivů síranových iontů na chuť vody, tak v bývalém SSSR bylo prokázáno, že zatímco u koncentrace 250 mg/l dotázaných nerozeznává ve vodě jakoukoli příchut', u koncentrace 500 mg/l již 75 % osob hlásá nepříjemnou příchut'. Při koncentraci 1000 mg/l již 88 % osob registruje nelibou chuť. Organizace WHO potvrzuje, že sírany ve vodě ovlivňují její chuť, ale práh změny této chuti a její registraci závisí na přítomnosti kationů – chuťový práh kolísá od 250 mg/l pro síran sodný do 1000 mg/l pro síran vápenatý. Do hodnoty síranů 250 mg/l je ovlivnění chuti nelibě minimální. Avšak určitý minimální obsah síranových iontů (spolu s vápníkem a dalšími minerály) ovlivňuje chuť vody pozitivně, kdy voda se nevyznačuje žádnou specifickou chutí, ale v porovnání s vodou demineralizovanou je její chuť příjemná [18].*

### **3.1.2 Sloučeniny síry ve vodách**

Síru lze ve vodách nalézt vázanou organicky i anorganicky. Anorganické formy síry se nacházejí v oxidačních stupních –II, 0, IV a VI, konkrétně hovoříme o siřičitanech, síranech, thiosíranech, thiokyanatanech, elementární síře a sulfanu v jeho iontových formách. Z organických sloučenin můžeme nalézt síru v některých thiolech, aminokyselinách, bílkovinách a dalších sulfosloučeninách. Sírany jsou v oxických i anoxických podmínkách stále [4, 16].

V důlních vodách z uhelných ložisek je velmi zvýšený obsah síranů. Je to způsobeno hlavně oxidací sulfidických rud rozfáraných při těžbě, nebo třeba zvětráváním sádrovce a jeho anhydridu v oblastech, kam se dostane vzdušný kyslík [4].

Sírany ve vodě nabývají hlavně formy jednoduchého aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$ , avšak pokud je ve vodě dostatečná koncentrace síranových aniontů, mohou vznikat iontové asociáty silně ovlivňující chemické rovnováhy ve vodě. Konkrétně je to například rychlost oxidace železa kyslíkem, podobně tak i manganu [4].

Sírany jsou ve vodě všudypřítomné, ať už hovoříme o vodách podzemních, tak i o vodách povrchových, ba dokonce o atmosférických srážkách. V atmosféře lze nalézt obsah oxidů síry tvořených a vypouštěných při nekvalitním spalování fosilních paliv, jako je například hnědé uhlí. Následné atmosférické srážky tyto oxidy z atmosféry vymývají, a tak se ve formě sírných kyselin v kapkách deště dostanou na zem a do povrchových vod. Konkrétní koncentrace závisí na znečištění ovzduší, můžeme však říci, že se pohybují v jednotkách miligramů na litr. V povrchových vodách se koncentrace síranů pohybují běžně v rozmezí jednotek až desítek miligramů na litr, ale není výjimkou nalézt vody s koncentracemi v rozmezí stovek miligramů na litr. V prosté podzemní vodě se obsahy pohybují v rozmezí desítek až stovek miligramů na litr. Ve vodách povrchových užívaných pro vodárenské účely je běžnou koncentrací 50 miligramů na litr a podzemních 70 miligramů na litr [4, 8].

Nejhůře na tom však jsou kyselé důlní vody, zkráceně AMD. Obsahy síranů se zde pohybují řádově v tisícovkách miligramů na litr, běžně lze nalézt i koncentrace 3 gramy na litr. Tyto hodnoty bývají běžně změřitelné u důlních vod při těžbě hnědého uhlí [4, 10].

V přírodě jsou sírany z vod odstraňovány biochemicky pomocí sulfidy redukujících bakterií (SRB). Tyto bakterie redukují síran na sulfan, který se ve vodním prostředí s obsahem kovů vysráží do podoby sulfidu kovu. Ty jsou ve vodě jen málo rozpustné, následně podléhají sedimentaci [6].

Sírany v povrchových a prostých podzemních vodách nemají hygienický význam. Avšak při větších koncentracích mohou negativně ovlivnit chuť vody, a spolu se zvýšenými koncentracemi Mg a Na mohou mít projímavé účinky. Proto sírany řadíme v ukazatelích povrchových vod mezi doplňkové. Jednotlivé třídy jakosti vody v závislosti znečištění sírany jsou uvedené v tabulce 1 [2, 3, 8, 18].

Dále jsou dány mezní hodnoty přípustného znečištění normou ČSN 75 7221 „Klasifikace jakosti povrchových vod“, které jsou vyobrazeny v tabulce číslo 1. Pro využívání vody jako zdroj vody pitné, vhodné pro koupání, jako lososové vody, jako kaprové vody, je horní hranice průměrného ročního přípustného znečištění síranů, která nesmí přesáhnout

koncentraci 180 mg/l dle vyhlášky č.401/2015. Pro ostatní povrchové vody je horní hranicí průměrného ročního přípustného znečištění koncentrace 200 mg/l síranů. Vypouštění kyselých důlních vod a znečišťování povrchových vod sírany podléhá Nařízení vlády ČR č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech [2, 3].

**Tabulka 1 Kategorie jakosti vody podle znečištění sírany dle ČSN 75 7221**

Třída jakosti	I.	II.	III.	IV.	V.
Znečištění vody	Velmi čistá	Čistá	Znečištěná	Velmi znečištěná	Velmi silně znečištěná
Sírany mg/l	<80	<150	<250	<400	≥400

Dalším negativním dopadem zvýšených obsahů síranů ve vodě je síranová koroze betonu. Je to typický příklad koroze druhu III podle Moskvina, vyznačující se hromaděním solí v kapilárním systému betonové konstrukce s následnou tvorbou ettringitu. Ten pak zapříčiňuje, kvůli zvětšení objemu při svém vzniku, výrazné pnutí v betonu. To je příčinou narušení struktury cementového tmelu, která způsobuje povrchové trhliny s následnou degradací betonové konstrukce. Tento typ koroze je z počátku velmi obtížné rozpoznat, jelikož dochází k vyplnění a zhutnění pórové struktury, což má za následek dočasné zvýšení pevností betonu [17].

### 3.1.3 Chemické způsoby odstraňování

Chemické způsoby odstraňování síranů z vody jsou založeny především na jednoduchých srážecích reakcích. Vysrážením síranů dosáhneme toho, že jsou převedeny na nerozpustné nebo málo rozpustné sloučeniny, které jsme následně schopni odstranit pomocí usazování nebo filtrace. Následně musíme upozornit na nutnost likvidace vytvořených kalů po desulfataci [11, 4].

Principem chemického vysrážení síranů z roztoku je jednokroková srážecí reakce, kdy reakcí aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$  a kationtu kovů vytvoří málo rozpustnou sraženinu síranu tohoto kovu.



Koncentrace nasyceného roztoku málo rozpustných chemických sloučenin závisí na hodnotě součinu rozpustnosti  $K_s$ . Součin rozpustnosti pro sloučeninu obecného vzorce  $M_mA_n$  za předpokladu její disociace na ionty probíhá podle rovnice:

$$M_mA_n = m M^{n+} + n A^{m-}$$

Z hodnoty  $K_s$  poznáme rozpustnost soli. Čím je  $K_s$  menší, tím je sraženina méně rozpustná a v roztoku se disociuje menší množství iontů. [4]

$$K_s = a^m(M) \cdot a^n(A)$$

Srážecí reakce musí být řízena způsobem, který zajistí chtěné snížení koncentrace síranů, ale nezpůsobí zatížení vyčištěné vody ionty přidaného činidla. Ty by se pak mohly podílet na zvýšení solnosti vyčištěné vody. [5]

### **Běžné srážení síranů z vod pomocí vápna**

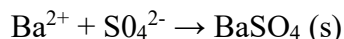
K vysrážení síranů z vody lze využít vápenatých iontů  $Ca^{2+}$ . Ty jsou obsaženy v tzv. vápenném mléku, což je voda s obsahem práškového  $Ca(OH)_2$ . Tímto procesem však dosáhneme jen částečné desulfatace. U této metody nedokážeme dosáhnout požadovaného snížení obsahu síranů na 200 mg/l, která je závaznou hodnotou pro znečištění povrchových vod sírany. Výsledné koncentrace však nabývají hodnot rovných součinu rozpustnosti sádrovce ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) nebo anhydritu ( $CaSO_4$ ). Anhydrit i sádrovec vytváří ve většině případů přesycené roztoky, z tohoto důvodu se koncentrace síranů mohou po vyčištění vody dostat až 1500 mg/l. Neutralizace pomocí vápna tedy dokáže snížit koncentrace síranů, ale ne dostatečně. Navíc po uskutečnění srážecí reakce je voda zatížena ionty vápníku  $Ca^{2+}$  (koncentrace 800 – 1000 mg/l), protože se vápno musí nadávkovat v přebytku [19, 20].

### **Srážení využívající účinků barnatých solí**

K odstranění síranů z vody lze také použít soli barya. Produktem této srážecí reakce je síran barnatý, který je velmi málo rozpustný. Jeho rozpustnost se pohybuje kolem 1,7 mg síranu barnatého  $BaSO_4$  v jednom litru vody, což je pro představu jen 1 mg aniontů  $SO_4^{2-}$  v litru vody. Tato metoda srážení je velmi známá v analytické chemii a pro úpravu vody se používala již ze začátku minulého století. Spousta výzkumných a analytických studií potvrdila vysokou účinnost tohoto procesu. Na druhou stranu je však ekonomicky nevýhodnější než srážení vápennatými a hlinitými ionty a nebezpečnější z ekologického

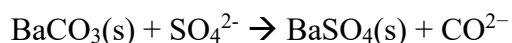
hlediska. Při předávkování srážecího činidla je určité toxikologické riziko kontaminování vody sloučeninami barya [4, 19, 20, 21].

Rovnice procesu srážení síranů barnatými kationty:



### **Uhličitan barnatý**

Tuto srážecí reakci charakterizuje rovnice:

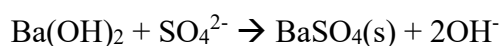


Uhličitan barnatý není ve vodě příliš rozpustný, proto při jeho užití nevzniká dostatek kationtů  $\text{Ba}^{2+}$ . Kvůli jeho nedokonalé disociaci je nevhodný pro provozní využívání [5, 19, 20, 21].

### **Hydroxid barnatý**

Toto činidlo je řazeno mezi jedny z nejúčinnějších pro odstranění síranů z kyselých důlních vod. Hydroxid se ve vodném prostředí velmi dobře disociuje a zajišťuje tak dostatek potřebných iontů  $\text{Ba}^{2+}$ . Nadále pak při vysrážení síranů dochází k neutralizaci vody, čímž je z vody odstraněno i železo, popřípadě mangan, a velmi výrazně se i sníží koncentrace rozpuštěných látek. Hydroxid barnatý je však limitován jak dostupností, tak i cenou, proto by jeho provozní využití bylo ekonomicky nevýhodné [19, 20, 21].

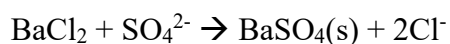
Tuto srážecí reakci charakterizuje rovnice:



### **Chlorid barnatý**

Disociování této látky ve vodném prostředí je skoro stejně velké jako u hydroxidu barnatého. Desulfatace je za použití toho srážecího činidla v podstatě okamžitá. Negativum však je, že tato reakce je pouze stechiometrickou výměnou iontů.

Rovnice charakterizující tuto reakci:



Z této rovnice lze usoudit, že se pouze vymění iont  $\text{SO}_4^{2-}$  se dvěma ionty  $\text{Cl}^-$ . V podstatě se koncentrace síranů snižuje v návaznosti na zvýšení koncentrace  $\text{Cl}^-$  a obsah rozpuštěných látek zůstává pořád stejný [19, 20, 21].

### **Sulfid barnatý**

Reakcí sulfidu barnatého BaS s ionty  $\text{SO}_4^{2-}$ , obsaženého v kyselých důlních vodách, jsme schopni odstranit jak sírany, tak železo. Vzniká sraženina černé barvy, kde je obsažen síran barnatý a sulfid železnatý FeS. Současně se za vzniku sraženiny také uvolňuje plynný sirovodík  $\text{H}_2\text{S}$ , který je nutno následně zachytit. Používá se pro to práškový oxid zinečnatý ZnO. Pokud jsou důlní vody neutralizovány, je produkce sirovodíku nižší. Sraženina je, díky svým velmi dobrým sedimentačním a filtračním vlastnostem, lehce odstranitelná z vody.

Jedna z možností, jak vyrábět sulfid barnatý, je redukce barytových koncentrátů v rotačních pecích při teplotách 600-800 °C. Tavenina sulfidu barnatého je dobře vyluhovatelná ve vodě. Dokáže se disociovat dostatek iontů  $\text{Ba}^{2+}$  pro desulfataci důlní vody [19, 20].

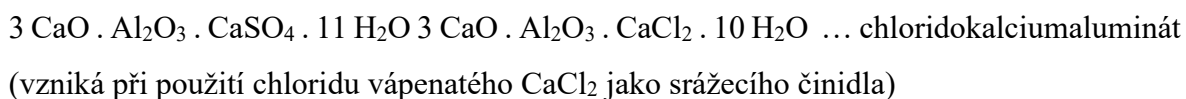
### **Srážení síranů v přítomnosti hlinitých a vápenatých iontů**

Vysrážení síranů pomocí kombinace vápenatých a hlinitých iontů do formy ettringitu – Candlertonova sůl – funguje na principu tvorby velmi málo rozpustné sloučeniny. Nevýhodou této sloučeniny však je, že je velmi objemná. Ettringit je také příčinou síranové koroze betonu, kde svým rostoucím objemem narušuje pevnost jeho struktury. Při eliminaci síranu z vod (desulfataci) vzniká sloučenina charakterizovaná tímto chemickým vzorcem:



Obecné značení sloučeniny ettringit je vzorec  $\text{Ca}_6\text{Al}_2[\text{SO}_4(\text{OH})_4]_3$  [19].

Výsledné produkty srážení síranů s vápenatými a hlinitanovými ionty jsou tyto:



Za přítomnosti železa a jeho sloučenin mohou proběhnout reakce, díky kterým vzniknou málo rozpustné sloučeniny sulfoalumoferity, popsané ve vzorcích (1) a (2). Reakce proběhnou lépe, když železo přítomné ve vodě bude ve formě  $\text{Fe}^{3+}$ .



Pokud jsou v důlních vodách ve větších množstvích přítomny sloučeniny chlóru, zvyšuje se i rozpustnost ettringitu. Vznik ettringitu je taktéž ovlivněn teplotou prostředí. Jestliže se teplota zvýší nad 40 °C, začne se tvořit monosulfát popsáný ve vzorci (3) [19].



Tvorbu ettringitu probíhá ve vodných roztocích za přítomnosti sloučenin vápníku, jako jsou síran vápenatý  $\text{CaSO}_4$ , hydroxid vápenatý  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a sloučenin hliníku ve třetím oxidačním stupni  $\text{Al}^{3+}$ . Pro tuto reakci může být iont hliníku dopraven ve formě síranu, chloridu, dusičnanu nebo hlinitanu sodného, chloridu hlinitého, které musí být částečně hydrolyzované. Každá sloučenina hliníku má své klady i zápory pro tuto reakci, avšak podmínkou účinnosti tohoto procesu je nadbytek vápenatých iontů. Ty jsou využívány nejen na vytvoření ettringitu, ale i v dalších reakcích. To jsou například doprovodné reakce při čištění průmyslových vod, jako je neutralizace hodnoty pH, odstranění železa a manganu spolu s těžkými kovy z vody nebo eliminace oxidu uhličitého z čištěné vody [19, 20].

Nemalou pozornost je také nutno věnovat dávkování hlinitých iontů. Ty jsou stejně jako sírany jedny ze sledovaných ukazatelů povrchových vod. Důsledkem zvýšené koncentrace hlinitých iontů v povrchových vodách je tvorba vloček hydratovaného oxidu hlinitého. To může být způsobeno hned několika možnostmi. Jednou z příčin může být technologické selhání při procesu desulfatace. Zařadit zde můžeme špatné dávkování (v přebytku) hlinitanových iontů, krátkou dobu a intenzitu míchání suspenze (nepostačuje pro dostatečné vytvoření ettringitu), nedostačující způsoby separace suspenze a nedokonalou vlastní neutralizaci desulfatované vody [19].

### **Použití vysokohlinitanových cementů**

Využití vysokohlinitanových cementů je velmi podobné procesu srážení za přítomnosti vápenatých a hlinitých iontů za tvorby ettringitu. Výhodou tohoto procesu je, že vysokohlinitanové cementy mohou být dákovány přímo do síranové vody. Další možností je nadávkování cementu až po jeho předchozí hydrataci, kdy se přidává do vody ve formě cementové kaše. Tato metoda má však i své nevýhody. Jednou z nich je dlouhá reakční doba na vysrážení síranů, která se snižuje právě předchozí hydratací cementu. Další výraznou nevýhodou tohoto procesu je tvorba hlinitanu trivápenatého, známého také jako trikalciumaluminát  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Ten je rozpustný jen v minimálním množství a může způsobit například nežádoucí zatvrdnutí směsi v nádrži, kde probíhá reakce. To může nastat

hlavně v případech, kdy je směs ponechána v nádrži příliš dlouho a je nedostatečně promíchávána. [20].

### **3.1.4 Fyzikální způsoby odstraňování**

Mezi přední a nejdůležitější fyzikální metody odstraňování síranů z odpadních vod patří membránové procesy. Procesy membránové separace řadíme do kategorie difúzních operací, kde oddělení jednotlivých složek směsi funguje na principu selektivní propustnosti dané membrány. Jde o procesy technologicky vyspělé, běžně využívané v moderních technologiích úpravy vody pro speciální účely [4, 8].

Polopropustné membrány charakterizují velikosti jejich pórů. Tato velikost pak definuje i velikost částic, které membrána propustí a které ne. Proto jako základní prvek těchto procesů tvoří právě membrána. Ty jsou vyráběny speciálními postupy z polymerních materiálů (celulóza, acetát, PVC apod). Základem polopropustné membrány mohou být i ionexy [4,8].

Před započítím čištění vody přes membránu je pokaždé nutná předúprava dané vody. Účelem této předúpravy je zabránit ucpání membrány nebo vzniku sraženin v membránovém zařízení (modul). To by mohlo být zapříčiněno obsahem koloidních a suspendovaných látek v čištěné vodě [4].

Mezi výhody této metody čištění vody můžeme zařadit fakt, že tento technologický proces nepotřebuje k průběhu žádné přísady chemických činidel, nezapříčiňuje druhotné zatížení upravované vody solemi a dalšími látkami. Navíc tato metoda umožňuje s velmi vysokou úspěšností oddělovat selektivně i drahocenné složky obsažené v upravované vodě. Membránové moduly jsou kompaktní a lze je umístit v podstatě kamkoliv. Můžou být dokonce zkonstruovány v mobilním provedení bez větších nároků na spotřebu energie, jelikož proces probíhá v podstatě samovolně. Velkou nevýhodou membránových procesů jsou vyšší investiční i provozní náklady [4, 8, 16].

#### **Reverzní osmóza**

Reverzní osmóza je membránový proces, při kterém se za pomoci rozdílných tlaků, před a za membránou, dostává voda a určité látky přes membránu. Jsme schopni s ní oddělit částice ve velikostním rozsahu 0,1 až 1 nm. Nutný tlakový rozdíl, aby proces mohl proběhnout, je 2 až 3 MPa. Mechanismus separace a kvalita proběhlého procesu závisí na rozdílech rozpustností a difúzi rozpouštědla a rozpuštěných látek na membráně. Pokud uvažujeme

ideální průběh procesu reverzní osmózy, tak by přes membránu mělo projít pouze rozpouštědlo, nežádoucí rozpuštěné látky zůstávají na straně před proběhnutím procesu. Voda musí být před proběhnutím procesu zbavena suspendovaných látek, pokud se tak nestane, hrozí snížení kvality výsledku v důsledku ucpávání a vzniku povlaku a sraženin na membráně. V ideálním případě je před průběh reverzní osmózy zařazeno předčištění kapaliny mikrofiltrací [5, 4].

Reverzní osmóza se většinou používá pro eliminaci chloridů, které se jinými způsoby jen těžko separují. [20].

### **Ultrafiltrace**

Ultrafiltrace je ve své podstatě funkcionálně velice podobná reverzní osmóze. Hlavní rozdíl je v pórovitosti membrán, používaných tlaků a velikostí částic, které s ní jdou separovat. Číselně vyjádřeno, je vhodná pro odstranění částic velikosti od 5 do 0,1  $\mu\text{m}$  [19, 4].

Podobně jako u reverzní osmózy se průběh urychluje v závislosti na rozdílných tlacích na obou stranách membrány. Jedna z možností, jak vytvořit tento tlakový rozdíl, je vytvoření podtlaku pod filtrem. Tento proces označujeme jako vakuovou filtraci. Druhá možnost je tvorba přetlaku na roztok určený k filtraci. Tento proces označujeme jako tlakovou filtraci. Tlaky, které se používají pro tyto pracovní úkony, nepřesahují hodnotu 0,5 MPa [19, 4].

### **Elektrodialýza**

Elektrodialýza je membránový proces, kde hnací silou je gradient elektrického potenciálu, a který systematicky využívá střídavé uspořádání katexových a anexových membrán. Ty jsou umístěny spolu s rozdělovači v prostorech mezi katodou a anodou [19, 4].

## **3.1.5 Fyzikálně-chemické metody**

### **Iontoměniče**

Metoda separace na iontoměničích má velmi vysokou úspěšnost, ale je velmi náročná jak investičně, tak provozně. Při použití této technologie musí být zařízena likvidace regeneračních roztoků a příslušných koncentrátů k regeneraci iontoměniče. Z ekonomického hlediska je tato metoda velmi náročná pro běžné použití [4, 8].

### 3.1.6 Ostatní metody

V této podkapitole bych jen okrajově zmínil procesy, které z ekonomických důvodů nepovažuji za vhodné pro separování síranů z důlních vod. To jsou metody destilace a vymrazování, které fungují na principu separace látek na rozdílných teplotách varu, tání a tuhnutí. Tyto metody jsou velice energeticky náročné. Vhodnost použití na objem důlních vod čerpaných z dolů by bylo značně neekonomické [8, 19].

### 3.1.7 Biologické způsoby odstraňování

#### Mokřadní systémy-biogeochemické reakce

Jedna z variant provozně méně náročné technologie je bioremediace, tedy biočištění, což je pasivní způsob čištění důlních vod, které se odehrávají v přirozeném prostředí a zakládají se na principu biogeochemického čištění. Tento postup je výrazně méně náročný. Základem je vzájemné působení látek ve vodě s biotou nacházející se v mokřadním systému [14].

Jedním ze systémů je přirozeně vzniklý mokřadní systém, který vznikl na patě odkaliště 03 u výronu kyselých důlních vod v lokalitě Zlaté hory. V těchto vodách je obsažena nadlimitní koncentrace železa, manganu i síranů [14].

V roce 2006 byl vybudován pilotní pasivního bioremediační systém čištění drenážních vod. Tento systém je tvořen soustavou tří sériově řazených technologických článků. První nádrž tvoří redukčně-alkalizační prostředí, tedy RAPS, další funguje jako usazovací nádrž a třetí jako aerobní mokřad. Vstupní voda se bez přístupu vzduchu přivede do první z nádrží, která tvoří první stupeň bioremediačního systému. Anaerobní podzemní nádrž RAPS je od horninového okolí oddělena fólií a sendvičově vyplněna reaktivním médiem ve dvou vrstvách nad sebou. Spodní vrstva je tvořena kusovým vápencem a shora je překryta organickým směsným substrátem (obsah síran redukujících bakterií SRB) s vápencem. Znečištěná voda se nejprve dostává přes vrstvu organického směsného substrátu v kombinaci s vápencem, která tvoří důležité redukčně-alkalizační prostředí. Kusový vápenec navíc funguje jako materiál zajišťující hydraulickou propustnost v RAPSu [14].

Z redukční nádrže RAPS částečně dekontaminovaná voda gravitačně spadne. V aerobním prostředí steče po povrchu do nádrže další. Ta slouží k aerobní oxidaci, k růstu biocenózy a sedimentaci vloček železa. Její hlavní funkcí však je souběžná sedimentace a depozice

oxidovaných precipitátů kovů. Pro optimálnost kinetiky tvoří důležitý předpoklad dostatečná alkalita a množství rozpuštěného kyslíku ve vodě na vstupu do sedimentační nádrže [14].

V dalším kroku je třeba kontaminovanou vodu dočistit v aerobním mokřadu. Zde dochází ke konečnému odstranění reziduálních koncentrací železa, popřípadě manganu. Aerobní mokřad je vyplněn šterko-pískovým substrátem s nízkým podílem zeminy, což je růstové médium pro mokřadní rostliny [14].

Další možností je uměle vybudovaný mokřadní systém, u kterého je maximálně využito okolních podmínek a existující podmáčeného území. Do tohoto území je přivedena důlní voda z tlakového vrtu s možností regulace průtoku. Zasakovací drén zajišťuje zásak vody do mokřadu. Po zachycení záchytných drénem při průchodu je voda odváděna do potoka [14].

Železo se v přírodním mokřadu nejlépe eliminuje pomocí oxidace z povrchu mokřadního tělesa, přičemž účinnost se pohybuje okolo 99 %. Nejlepšího výsledku při odstraňování manganu z důlních vod (98 %) bylo dosaženo také na povrchu oxidačního tělesa v oxidačních podmínkách při  $\text{ORP} +225 \text{ mV}$  a při nízkých hodnotách  $\text{pH}=6,4$ . Nejvyšší účinnosti (92 %) při eliminaci síranů z důlních vod bylo dosaženo v hloubce 0,5 – 0,8 metru pod terénem za redukčních podmínek při  $\text{ORP} +157 \text{ mV}$ . Při procesu odbourávání síranů z byl zjištěn pokles  $\text{ORP}$  a zároveň nárůst hodnot  $\text{pH}$  z 6,2 na 7,1. [14]

Pilotní systém tří nádrží napájí drenážní voda z odkaliště. Účinnost odstraňování železa v celém systému je nejméně 94 % vstupní koncentrace železa, přičemž jeho průměrná koncentrace na vstupu byla 28 mg/l, maximální až 44 mg/l. Na výstupu dosahuje 2,4 mg/l [14].

Průměrná koncentrace manganu na vstupu do pilotního systému byla 8 mg/l, maximální až 12 mg/l. Na výstupu se tato hodnota pohybuje okolo 5,4 mg/l. Celková účinnost odstraňování manganu v tomto systému je 30 %. Největší podíl na eliminaci manganu má poslední krok tohoto procesu, a to aerobní mokřad. Důležitý úkol při zachycování manganu má rozvoj biocenózy v sedimentační nádrži a poté v aerobním mokřadu. V zimním období dochází k úbytku biocenózy, a v důsledku toho je eliminace manganu nižší [14].

V nádrži probíhá mikrobiální redukce síranů pomocí biocenózy sírany redukujících bakterií (SRB) osídlených v homogenní vrstvě organického substrátu a vápence. Výsledkem této aktivity je imobilizace části rozpuštěného železa ve formě síranu železnatého, který se za přítomnosti kyslíku oxiduje na síran železitý, jenž je málo rozpustný a usazuje se na dně

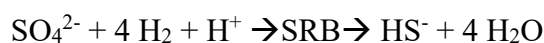


nádrže. Zároveň dochází k reakci vody s přítomným kusovým vápencem, čímž dochází ke zvyšování její alkality. Díky tomu se navodí optimální podmínky pro vysrážení rozpuštění iontů železa v podobně uhličitanu železitého  $\text{FeCO}_3$ . Vrstva vápence u dna RAPS napomáhá k dalšímu zvyšování alkality protékající vody [14].

### **Sírany redukující bakterie SRB**

SRB jsou bakterie získávající energii oxidací plynného vodíku síranem. Jsou to například bakterie druhu *Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfomonas pigra*, *Desulfotomaculum ruminis* [6].

Sumární zápis anaerobní redukce síranů:



SRB jsou bakterie přirozeně se vyskytující např. v půdě, na dnech nádrží stojatých vod, u vývěrů kyselých síranových důlních vod, u pramenů sirných minerálních vod, které potřebují k životu jen minimum organického substrátu a teplotu prostředí kolem  $35^\circ\text{C}$ . Energií získávají především procesem, který se nazývá anaerobní respirace nebo desulfatace nebo také anaerobní redukce síranů. Je to proces, při kterém bakterie redukují kationty  $\text{SO}_4^{2-}$  pomocí vodíku na sulfan [6].

Produkce plynného sulfanu se pohybuje až kolem 2 g/l během procesu anaerobní respirace síranů. Sulfan pak ve vodném prostředí snadno reaguje s kationty těžkých kovů. Z této reakce vzniknou málo rozpustné sulfidy obsažených kovů, které následně sedimentují na dně nádrže. Tohoto principu lze využít při selekci těžkých kovů a toxických kovů z vody jako jsou olovo, mangan, měď, hliník, kadmium a další [6].

Rovnice vzniku sulfidů kovů obsažených ve vodě:



## **4 TESTOVÁNÍ ZVOLENÉHO POSTUPU ČIŠTĚNÍ VYBRANÝCH DŮLNÍCH VOD**

Pro testování zvoleného způsobu čištění důlních vod jsem dostal k dispozici vzorky důlní vody z mělkých vrtů v oblasti jezera Most. Toto jezero vzniklo jako hydrická rekultivace bývalého lomu Most-Ležáky a jedním z jeho zdrojů vody jsou právě důlní vody s obsahem

síranů. Tyto vody mohou ovlivnit organoleptické ukazatele vody, a tím zhoršit kvalitu vody v jezeře.

Pro test byla zvolena metoda srážení síranů z vybraného vzorku důlních vod pomocí hlinitých a vápenatých iontů. Konkrétně byly pro srážecí reakci použity činidla hlinitan sodný a hydroxid vápenatý. Ty poté byly nadávkovány v předem určených dávkách do půl litru důlní vody.

Veškeré testy probíhaly v laboratorních podmínkách při teplotě 23,4°C.

#### 4.1 Vstupní analýza

Při vstupní analýze byly stanoveny ukazatele pH, vodivost, zákal, koncentrace síranů, koncentrace chloridů,  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , veškeré, rozpuštěné a nerozpuštěné látky. Hodnoty sledovaných ukazatelů jsou shrnuty v tabulce 2. Sledované ukazatele byly stanovovány dle technologických návodek Laboratoře technologie vody na Katedře environmentálního inženýrství.

Tabulka 2 Výsledky vstupní analýzy důlní vody

parametr	pH	vodivost	zákal	$\text{CHSK}_{\text{Cr}}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{RL}_{105}$	$\text{NL}_{105}$	$\text{VL}_{105}$
	-	mS/cm	ZF	mg/l	mg/l	mg/l	g/l	g/l	g/l
hodnota	6,90	6,45	35,29	20,95	19,85	3800,00	7,29	0,05	7,34

#### 4.2 Odstranění síranů pomocí hlinitanových a vápenatých iontů

Pro odstranění síranů ze vzorku byla zvolena srážecí reakce pomocí hlinitých a vápenatých iontů. Pro tento způsob jsem zvolil test na šesti vzorcích, přičemž bylo do třech z nich nadávkováno konstantní množství hlinitanu sodného ve formě koncentrovaného roztoku se zvyšujícím se množstvím hydroxidu vápenatého ve formě bílého prášku a do zbylých tří konstantní množství hydroxidu sodného spolu s rostoucím množstvím hlinitanu sodného.

Podmínkou úspěšného průběhu desulfatace je úprava pH ve vzorku důlní vody. Toto prostředí by mělo být silně alkalické s hodnotou pH pohybující se kolem  $12,5 \pm 0,5$ . To je zajištěno dávkou hydroxidu vápenatého. Síraný by pak měly být vysráženy do podoby sádrovce  $\text{CaSO}_4$  a ettringitu.

Pro laboratorní testy byl použit hlinitan sodný ve formě koncentrovaného roztoku. Laboratorním stanovením bylo zjištěno, že 1 ml hlinitanu sodného obsahuje 150 mg hliníku a 225 mg sodíku. Hydroxid vápenatý byl použit ve formě prášku o čistotě p.a. pro analýzu min. 96 %.

Testy byly prováděny formou sklenicových testů, kdy se do litrových kádinek nadávkovalo vždy 0,5 litru vzorku důlní vody. Testy probíhaly v laboratorních podmínkách.

Dávky jednotlivých činidel jsou znázorněny v tabulce 3. Tím, že se pracovalo s 0,5 l důlních vod, tak se dávkovalo poloviční množství.

**Tabulka 3 Dávky srážecích činidel pro sklenicové testy v g/l respektive v ml/l důlní vody**

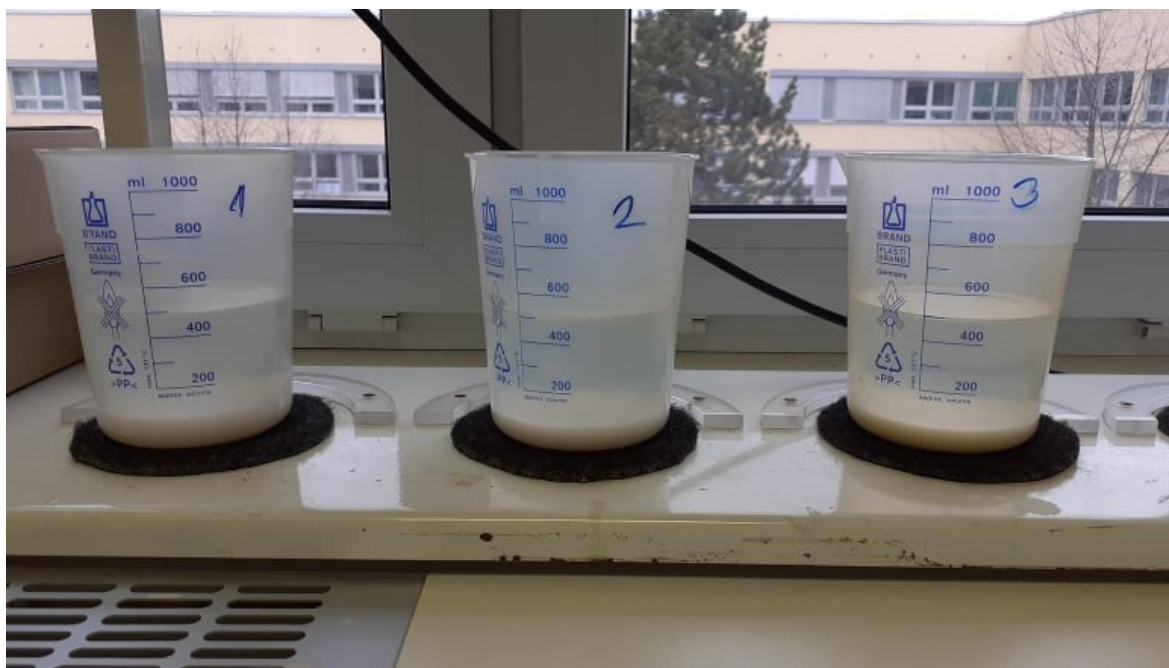
vzorek	1.	2.	3.	4.	5.	6.
dávka $\text{Ca}(\text{OH})_2$ g/l	1,0	2,0	3,0	1,6	1,6	1,6
dávka $\text{NaAlO}_2$ ml/l	2,2	2,2	2,2	1,5	2,0	2,5

Nejprve bylo potřeba upravit pH vzorku důlní vody. Proto se do označených kádinek s důlní vodou nadávkovalo příslušné množství práškového hydroxidu vápenatého v dávkách viz tabulka 3. Po přidání hydroxidu vápenatého se vzorky intenzivně míchaly při 200 ot./min na laboratorním šestimístném míchadle MK6 po dobu pěti minut.

Po uplynulých pěti minutách byl přidán hlinitan sodný v dávkách viz tabulka 3. Vzorky se dále nechaly intenzivně promíchávat při 200 ot./min po dobu dvaceti minut.

Po uplynutí dvaceti minut bylo míchadlo vypnuto, vytáhnuty míchací kotvy a vzorky se nechaly odstát na dalších dvacet minut. Bílá sraženina během této doby sedimentovala a usadila se na dně kádinky.

Následně byly všechny vzorky přefiltrovány. Na filtraci byl použit filtrační papír KA4.



Obrázek 2 Vzorky důlní vody 1, 2 a 3 před filtrací – foto vlastní



Obrázek 3 Vzorky důlní vody 4, 5 a 6 před filtrací – foto vlastní

Ve filtrátech byly sledované ukazatele: pH, vodivost, zákal, koncentrace síranů, koncentrace chloridů a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ .

### 4.3 Výstup

Po vysrážení a odfiltrování sraženiny je filtrátem výsledná vyčištěná voda. U této vody chceme zjistit, jaké množství síranů obsažených ve vzorku bylo eliminováno. Kromě veškerých, rozpuštěných a nerozpuštěných látek se stanovovali stejné ukazatele jako ve vstupu. V tabulce 4 jsou shrnuty analýzy vzorků po desulfataci.

**Tabulka 4 Výsledky výstupní analýzy vody po desulfataci**

Vzorek/ukazatel	pH	Vodivost	zákal	CHSK <sub>Cr</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	-	mS/cm	ZF	mg/l	mg/l	mg/l
1	12,04	2,6	0,29	22,42	9,57	632,0
2	12,97	2,85	0,58	22,97	11,88	658,4
3	13,09	2,98	0,39	22,09	12,41	668,0
4	11,19	2,14	0,75	22,08	8,15	673,0
5	12,14	2,48	0,34	23,89	8,15	669,8
6	12,48	2,84	0,50	22,70	8,15	667,0

## 5 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

U každého z testovaných vzorků dané důlní vody z oblasti Mostecká bylo dosaženo určitého snížení koncentrace síranů. V této kapitole budou porovnány výsledné hodnoty z testů s původními hodnotami naměřenými při vstupu a průměrnými ročními hodnotami ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod dle nařízení vlády č. 401/2015 [2].

**Tabulka 5 Průměrné roční imisní hodnoty přípustného znečištění vody dle vyhlášky č.401/2015 Sb.**

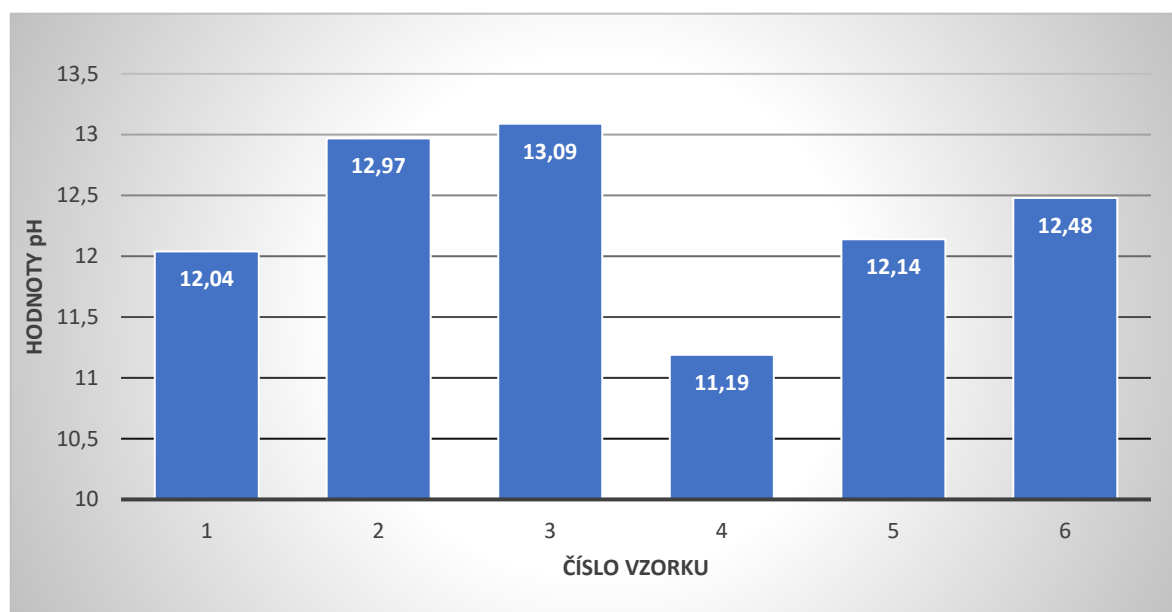
Ukazatel	pH	Vodivost	zákal	CHSK <sub>Cr</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	-	mS/cm	ZF	mg/l	mg/l	mg/l
Hodnota	5-9	-	-	26	150	200

V tabulce 5 jsou uvedeny obecné imisní limity přípustného znečištění povrchových vod z vyhlášky č.401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod

povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Tyto hodnoty jsou roční průměry přípustného znečištění a jsou pravdivé, nebude-li roční počet vzorků nevyhovujících tomuto standardu větší než 10 % (hodnota s pravděpodobností nepřekročení 90 %) [2].

## 5.1 pH

Graf 1 Hodnoty pH naměřené u jednotlivých vzorků vyčištěné důlní vody



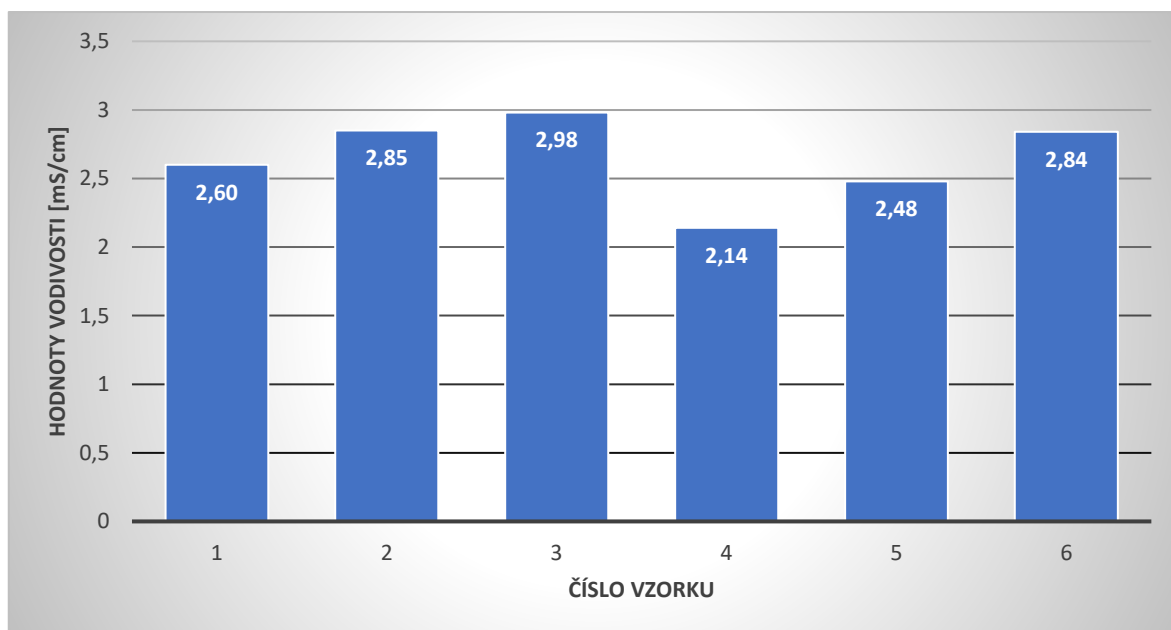
Hodnoty pH u každého ze vzorků silně přesahují imisní hodnotu pH pro povrchové vody dle nařízení vlády č. 401/2015, která je daná rozmezím 5-9. Z tohoto důvodu by byla nutná další úprava pH vody před vypuštěním do povrchového toku. Jednou z možných úprav je přidavek kyseliny. Tím by se docílilo požadovaného snížení pH. V návaznosti na přidání kyseliny pro snížení pH by byla voda zatížena solemi vzniklé reakcí přidané kyseliny se zásadotvornými ionty obsaženými ve vodě [2].

Vzhledem ke vstupní hodnotě pH 6,9 je viditelný značný nárůst díky přidavku práškového hydroxidu vápenatého.

Z hlediska průběhu desulfatace si můžeme povšimnout, že u vzorku číslo 4 hodnota pH nedosáhla hodnoty  $12,5 \pm 0,5$ . Z čehož ve výsledku vyplývá, že proces desulfatace nebude tak efektivní jako u ostatních vzorků. Důkazem toho je, že sírany v tomto vzorku byly vysráženy v menší míře. Hodnota výstupní koncentrace síranů je ze všech vzorků nejvyšší viz graf 6.

## 5.2 Vodivost

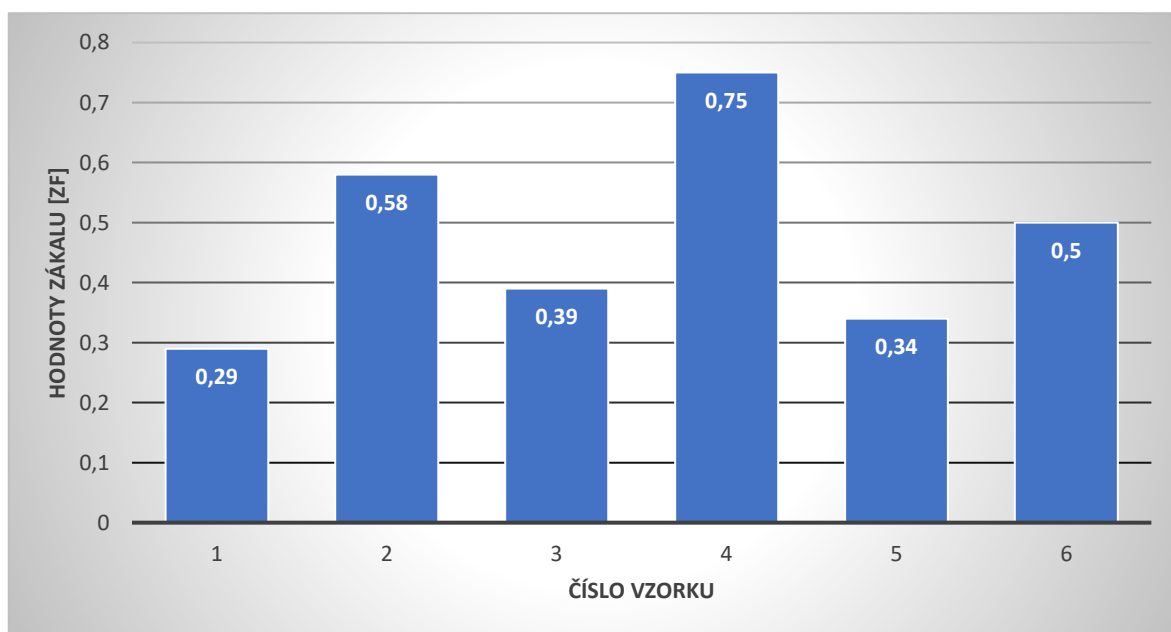
Graf 2 Naměřené hodnoty vodivosti



Naměřené hodnoty vodivosti se u každého ze vzorků vyčištěné vody snížily o více jak 50 % oproti vstupní hodnotě. To se projevilo srážením a následnou filtrací vzorků.

## 5.3 Zákal

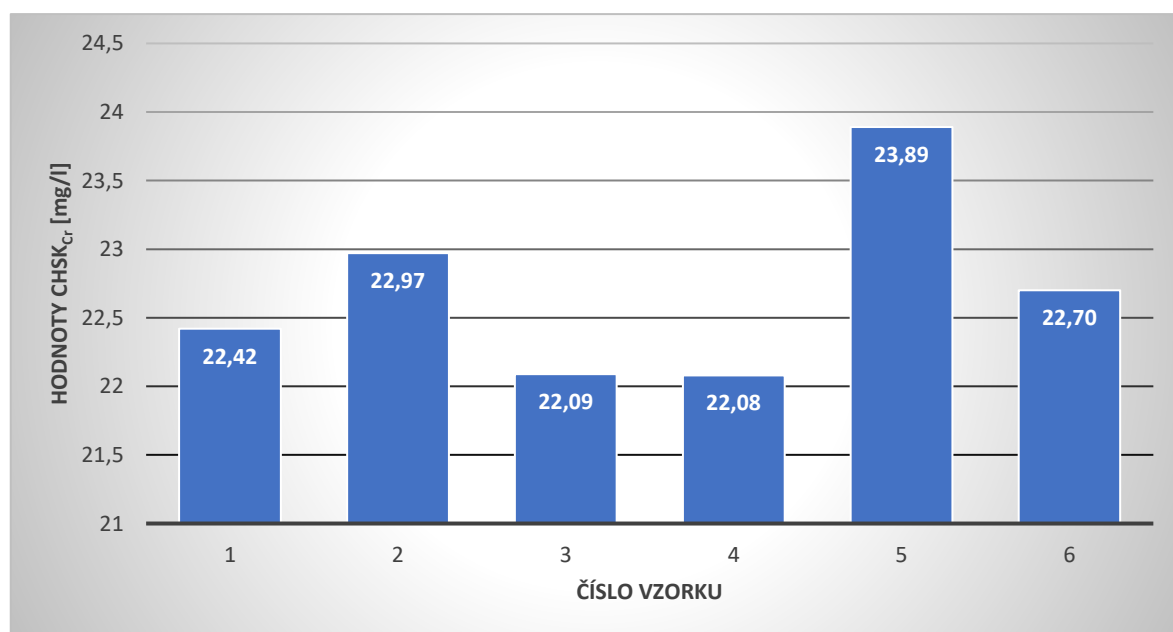
Graf 3 Hodnoty zákalu naměřené ve vzorcích



Jak je viditelné z grafu 3, tak se nám procesem desulfatace podařilo dosáhnout snížení hodnoty zákalu. Z původní hodnoty 35,29 ZF, kdy byla voda zakalená, se podařilo důlní vodu dostat do stavu, kdy můžeme říci, že je průhledná. Účinnost eliminace zákalu u nejhoršího ze vzorků (vzorek číslo 4) je 97,9 %, nejlepšího výsledku dosáhl vzorek číslo 1 s 0,29 ZF s úspěšností 99,2 %.

## 5.4 CHSK<sub>Cr</sub>

Graf 4 Hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> naměřené ve vzorcích vyčištěné důlní vody

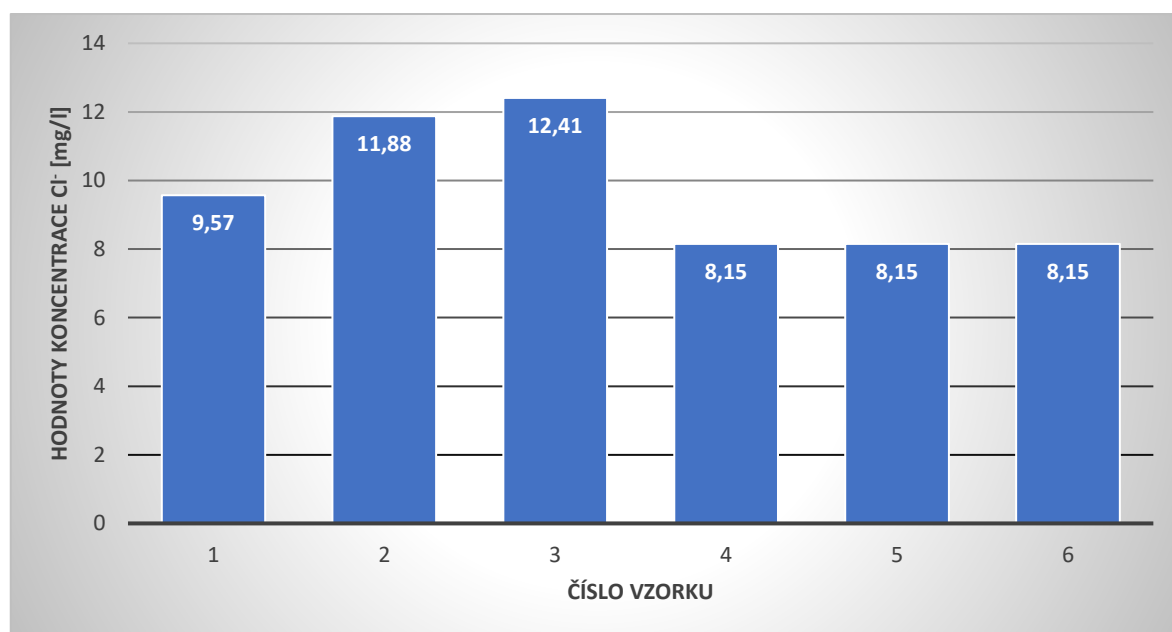


Hodnoty CHSK<sub>Cr</sub> se pohybují přibližně podobně jako je vstupní hodnota 20,95 mg/l. Mírný nárůst je způsoben přidavkem jednotlivých činidel. Hodnota CHSK<sub>Cr</sub> se u každého ze vzorků pohybuje pod hodnotou průměrného ročního přípustného znečištění 25 mg/l daného nařízením vlády č. 401/2015 [2].



## 5.5 Chloridy

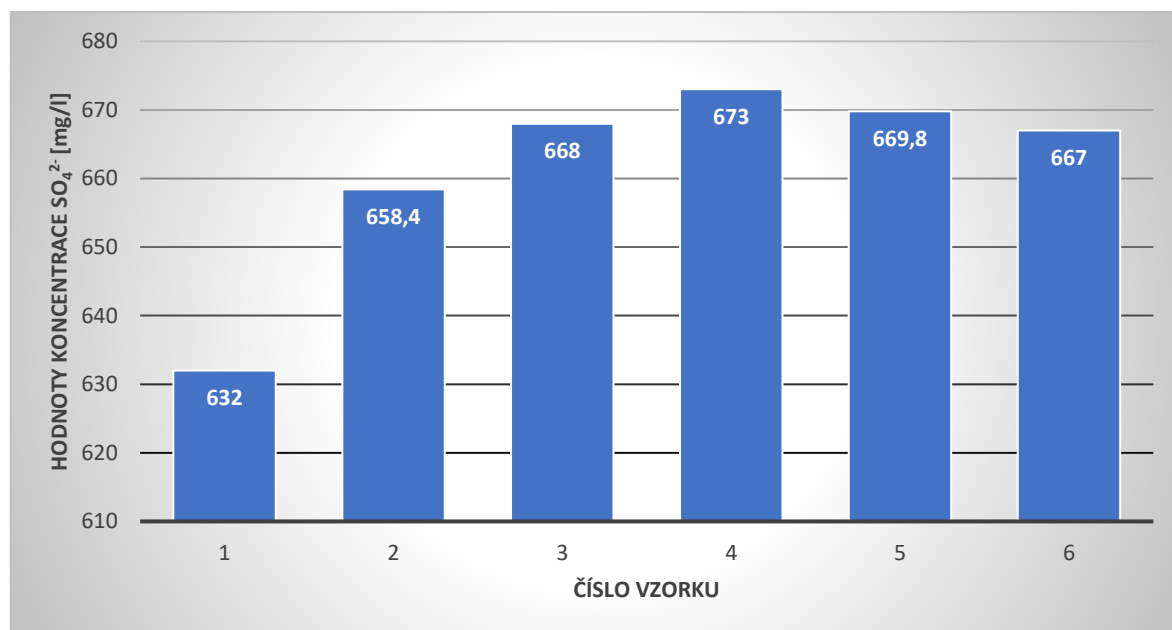
Graf 5 Hodnoty koncentrací chloridů naměřených ve vzorcích vyčištěné důlní vody



Koncentrace chloridů obsažených ve vzorcích vyčištěné důlní vody byly sníženy. Největšího snížení obsahu  $\text{Cl}^-$  dosáhly vzorky 4, 5 a 6, u kterých z původní vstupní koncentrace 19,85 mg/l klesla na 8,15 mg/l. Z hlediska vhodnosti pro vypuštění do povrchového toku na základě tohoto parametru jsou koncentrace chloridů velmi nízké oproti průměrnému ročnímu přípustnému znečištění 150 mg/l dle nařízení vlády č. 401/2015 [2].

## 5.6 Sírany

**Graf 6** Hodnoty koncentrací síranů naměřených ve vzorcích vyčištěné důlní vody



Z původní koncentrace 3800 mg/l síranů ve vzorku důlní vody bylo dosaženo velmi výrazného snížení. Výsledné obsahy po proběhnutí desulfatace jsou v rozmezí 632–673 mg/l. Kdy nejlepšího výsledku bylo dosaženo ve vzorku číslo 1, kdy účinnost eliminace síranů dosáhla 83,4 %. Nejmenšího snížení koncentrace bylo dosaženo u vzorku číslo 4, kde nebylo dosaženo dostatečně alkalického prostředí v rozsahu pH  $12,5 \pm 0,5$ . Z tohoto důvodu desulfatace nebyla tak efektivní a sírany byly vysráženy v menším množství.

Z hlediska vypouštění této vyčištěné důlní vody ani jeden ze vzorků nesplňuje podmínku horní hranice průměrného ročního přípustného znečištění sírany 200 mg/l dle nařízení vlády č. 401/2015. Proto by se ještě mohla dávka hlinitanu sodného více optimalizovat [2].

**Tabulka 6** Účinnost procesu desulfatace v procentech

vzorek	1	2	3	4	5	6
účinnost %	83,37	82,67	82,42	82,28	82,37	82,44

## 5.7 Shrnutí výsledků

Jelikož podmínka výsledné koncentrace síranů nesmí překročit hranici 200 mg/l, přitom výsledný obsah síranů v desulfatovaných vzorcích důlní vody je více jak trojnásobný, nebyla tím pádem podmínka splněna. Tím pádem se tato vyčištěná důlní voda může vypouštět do vodního toku řízeně a jen takovým způsobem a množstvím, aby nebyla porušena průměrná roční imisní koncentrace síranů v toku dle nařízení vlády č. 401/2015 [2].

Z hlediska pH je nutno vyčištěnou vodu neutralizovat přídavkem kyseliny na rozmezí pH 5-9. Toho může být dosaženo přídavkem kyseliny chlorovodíkové. Tímto krokem stoupne koncentrace chloridů, která nesmí přesáhnout po vypuštění do toku průměrnou roční imisní hodnotu koncentrace 150 mg/l chloridů dle nařízení vlády č. 401/2015 [2].

Ve zbylých parametrech vzorky vyčištěné důlní vody splňují imisní limity dle nařízení vlády č. 401/2015 [2].

## 6 DISKUZE A ZÁVĚR

Problém vypořádání se s důlními vodami musí řešit každý těžební podnik. S důlními vodami se musí náležitě nakládat a musí se likvidovat vypouštěním do povrchových toků takovým způsobem, aby nebyly narušeny kvalitativní vlastnosti vody v toku. To by mohlo být způsobeno znečištěním nežádoucích látek v důlních vodách.

V mé práci bylo přiblíženo hned několik problémů, které jsou způsobeny velkými koncentracemi síranů v důlní vodě. Ty se do vody dostávají zejména při těžbě hnědého uhlí, které v sobě mívá značný podíl síry a jejích sloučenin, nebo z těžby sádrovce.

Z hlediska oblasti Mostecka, konkrétněji oblasti bývalého lomu Most-Ležáky, bylo těženo právě hnědé uhlí. Toto území v letech 2008 až do září 2012 podléhalo hydrické rekultivaci. Tímto způsobem vzniklo samotné jezero Most. Důlní vody, jak bylo patrné ze vstupní analýzy vzorku z mělkých vrtů v oblasti jezera Most viz tabulka 3, se vyznačují právě velmi zvýšenými obsahy síranů. Konkrétně se jedná o hodnotu koncentrace 3800 mg/l  $\text{SO}_4^{2-}$ . Tyto průsaky důlních vod jsou jedním ze zdrojů vody jezera Most. Tato voda se do jezera dostává prosakováním puklinami a propustným podložím a může ho kontaminovat sírany a rozpouštěnými kovy vlivem sníženého pH a zvýšenou schopností této vody rozpouštět sloučeniny kovů.

Jeden z dalších problémů je vypouštění důlních vod bez úpravy do povrchových toků. Důlní voda musí být zbavena nežádoucích látek. Kdyby tak nebylo učiněno, v případě vysokých koncentrací síranů v toku by byly negativně ovlivněny organoleptické vlastnosti vody. Nízká hodnota pH spolu se schopností rozpouštět řadu kovů, jako je železo, mangan, hliník, olovo apod., by se zhoršily kvalitativní poměry ve vodním toku. Ohrožen by byl v podstatě celý ekosystém vázaný na daný tok. Zjednodušeně řečeno daný tok by byl otráven toxicitou rozpuštěných kovů a kyselostí síranů. Nejvíce by byli ohrožené ryby, živočichové a rostliny, které mají přímou návaznost na tok a neobejdou se bez něj.

V praktické části byl otestován způsob, jak desulfatovat danou důlní vodu od nadlimitního obsahu síranů. Pro tento úkol byla zvolena metoda srážení síranů pomocí vápenatých a hlinitých iontů. V celkové míře bych proces čištění vody uznán za úspěšný, kde všechny parametry, které byly sledovány u vzorku při vstupu, se v průběhu procesu zlepšily. Voda již nebyla zakalená a znečištěná na první pohled. Koncentrace síranů se z původní hodnoty 3800 mg/l viz tabulka 2 snížily u všech vzorků pod 700 mg/l viz tabulka 4. Takhle vyčištěná důlní voda už může být řízeně vypouštěna s ohledem na stav toku a s respektem neporušení kvality vody v něm, kdy by imisní koncentrace síranů v toku neměla přesáhnout 200 mg/l dle nařízení vlády č. 401/2015 viz odstavec 3.1.2 Sloučeniny síry ve vodách.

Co se týče využitelnosti vyčištěné důlní vody jako zdroj vody pitné, bych zamítnul z důvodu, že maximální koncentrace síranů ve vodě využitelné jako zdroj pitné vody je 180 mg/l dle nařízení vlády č. 401/2015 viz odstavec 3.1.2 Sloučeniny síry ve vodách. Nedoporučil bych používání této vody ani jako užitkové. Koncentrace síranů jsou pořád dost vysoké. Kdyby byla voda využita například pro zalévání zahrad, v půdě by se hromadily sírany a další obsažené látky. Časem by byla půda celkově kontaminována a znehodnocena, a nebylo by v ní možné nic pěstovat.

V dalších testech by se mohla optimalizovat dávka hlinitanu sodného pro ještě větší snížení síranů v důlní vodě. V návaznosti by se mohla ověřit i optimální dávka pro okyselení na optimální pH důlní vody po desulfataci. Určitě by se mělo i stanovit zbytkové množství hlinitých iontů, které by také mohli mít negativní vliv na životní prostředí.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] KRÁSNÝ, Jiří. Podzemní vody České republiky: Regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod. Praha: Česká geologická služba, 2012. ISBN 978-80-7075-797-0.

[2] ČESKO. Nařízení vlády č. 401/2015 ze dne 30.12.2015 o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: Sbírka zákonů České republiky. 2015, částka 166, s. 5402-5424.

Dostupný z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=4386>

[3] ČSN 75 7221: Klasifikace jakosti povrchových vod. Praha: Sweco Hydroprojekt, 2017.

[4] PITTER, Pavel. Hydrochemie. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.

[5] VIDLÁŘ, Jiří a Ctirad SCHEJBAL. Důlní vody s nadlimitním obsahem síranů a možnosti jejich čištění. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada hornicko-geologická [online]. 1999, 45(3), 1-14 [cit. 2020-05-25]. ISSN 0474-8476.

Dostupné z: <http://dspace.vsb.cz/handle/10084/31856>

[6] Postgate, J., R.: The sulfate-reducing bacteria: Contemporary perspectives. New York - Berlin – Heidelberg, Springer Verlag, 1992, 156 s.

[7] ČESKO. Zákon č. 254 ze dne 25. 07. 2011 o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: Sbírka zákonů České republiky. 2011, částka 98, s. 5617-5667.

Dostupný také z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=3676>

[8] MALÝ, Josef a Jitka MALÁ. Chemie technologie vody. 2. Brno: ARDEC, 2006. ISBN 80-86020-50-9.

[9] KABILOVÁ, Helena. Důlní vody z černouhelných a hnědouhelných nalezišť. Charakteristika, porovnání množství, metody čištění [online]. Ostrava, 2009 [cit. 2020-04-05]. Dostupné z: <http://dspace.vsb.cz/handle/10084/75715>. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava.

- [10] MICHÁLEK, Bechřich a kol. Využití tepelné energie důlních vod zatopených hlubinných dolů. 2007, 12(Mimořádné 1), 92-98. ISSN 1335-1788.
- [11] KELLER, Edward A. Introduction to environmental geology. 4th ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Prentice Hall, c2008. ISBN 978-013-2251-501.
- [12] KUKAL, Zdeněk a František. REICHMANN. Horninové prostředí České republiky: jeho stav a ochrana. Vyd. 1. Praha: Český geologický ústav, 2000, 189 s. ISBN 80-7075-413-3.
- [13] LOTTERMOSER, Bernd G. Mine Wastes. Verlag Heidelberg: Springer, 2003. ISBN 978-3-642-12419-8.
- [14] Jezera a mokřady ve zbytkových jamách po těžbě nerostů: sborník příspěvků konference: [16.-18. dubna 2013, Hotel Cascade (Most)]. Třeboň: ENKI, 2013. ISBN 978-80-260-4172-6.
- [15] ČESKO. Zákon č. 44 ze dne 19.04.1988 o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon). In: Sbírka zákonů České republiky. 1988, částka 8, s. 175-188.
- Dostupný také z: <https://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=2228>
- [16] GRMELA, A.: Problematika důlních vod a ochrana kvality povrchových vod při jejich vypouštění. In: Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava. Řada hornícko – geologická – ISSN 0474-8476 – Roč. 45, č. 3, 1999. s. 39 – 48.
- [17] Sanace železobetonu v chemicky náročném prostředí. Stavebnictvi3000 [online]. 2009 [cit. 2020-07-06]. Dostupné z: <https://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/sanace-zelezobetonu-v-chemicky-narocnem-prostredi>
- [18] KOŽÍČEK, CSc., MUDr. František. Zdravotní rizika pitné vody s vysokým obsahem rozpuštěných látek. Praha, 2008. Atestační práce. Institut postgraduálního vzdělávání ve zdravotnictví, Praha, Subkatedra hygieny výživy a komunální hygieny. Dostupné z: [http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/Kozisek\\_atestacni\\_prace\\_2008.pdf](http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/Kozisek_atestacni_prace_2008.pdf)
- [19] Vidlář, J.: Vývoj desulfatačních činidel pro důlní vody hnědouhelných lomů (Development of desulphation reagents for mine waters of brown-coal open-pits). - In Sb. věd. konf. „New Trends in Mineral Processing II“, VŠB - Technická universita Ostrava, 1997, 180-189 s

[20] MALÝ, J; HLAVÍNEK, P. Čištění průmyslových odpadních vod. 1. vyd. Brno: NOEL 2000 s.r.o., 1996. 255 s. ISBN 80-86020-05-3.

[21] ŠTEFANIDESOVÁ, Vlasta, Zdeněk WEISS a Jiří VIDLÁŘ. Srážení a identifikace nerozpustných síranů. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada hornicko-geologická a. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 1999, 45(3), 89-96. ISSN 0474-8476.

[22] BENEŠ, Jan. Český rozhlas Sever [online]. [cit. 30.7.2020]. Dostupný na WWW: <https://sever.rozhlas.cz/areal-jezera-most-se-otevre-az-v-cervnu-2020-je-treba-dokoncit-plaze-a-molo-7716109#&gid=1&pid=1>

## SEZNAM ZKRATEK

$\text{SO}_4^{2-}$  ... sírany

AMD ... Acid mine drainage, kyselé důlní vody s vysokým obsahem síranů

$\text{km}^2$  ... jednotka plochy-kilometr čtverečný

$\text{Fe}^{2+}$  ... iont železa v druhém oxidačním stupni

$\text{Fe}^{3+}$  ... iont železa v třetím oxidačním stupni

mg/l ... jednotka koncentrace – miligram na litr

g/l ... jednotka koncentrace – gram na litr

nm ... jednotka délky – nanometr

MPa ... jednotka tlaku – megapascal

$\mu\text{m}$  ... jednotka délky – mikrometr

SRB ... síran redukující bakterie

mV ... milivolt

ZF ... jednotka zákalu

mS/cm ... jednotka vodivosti – milisiemens na centimetr

## SEZNAM OBRÁZKŮ

### Obrázek 1 Jezero Most

**Obrázek 2 Vzorky důlní vody 1, 2 a 3 před filtrací – foto vlastní**

**Obrázek 3 Vzorky důlní vody 4, 5 a 6 před filtrací – foto vlastní**

## **SEZNAM TABULEK**

**Tabulka 1 Kategorie jakosti vody podle znečištění sírany dle ČSN 75 7221**

**Tabulka 2 Výsledky vstupní analýzy důlní vody**

**Tabulka 3 Dávky srážecích činidel pro sklenicové testy v g/l respektive v ml/l důlní vody**

**Tabulka 4 Výsledky výstupní analýzy vody po desulfataci**

**Tabulka 5 Průměrné roční imisní hodnoty přípustného znečištění vody dle vyhlášky č.401/2015 Sb.**

**Tabulka 6 Účinnost procesu desulfatace v procentech**

## **SEZNAM GRAFŮ**

**Graf 1 Hodnoty pH naměřené u jednotlivých vzorků vyčištěné důlní vody**

**Graf 2 Naměřené hodnoty vodivosti**

**Graf 3 Hodnoty zákalu naměřené ve vzorcích**

**Graf 4 Hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  naměřené ve vzorcích vyčištěné důlní vody**

**Graf 5 Hodnoty koncentrací chloridů naměřených ve vzorcích vyčištěné důlní vody**

**Graf 6 Hodnoty koncentrací síranů naměřených ve vzorcích vyčištěné důlní vody**